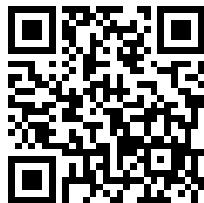

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

<http://books.google.com>



22. 5. 80. Si.
2 B
1
577

GHDBAX 43 (1-2) C 1-C 221 (1978)
YU-ISSN 0017-0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД**

КЊИГА 43 VOLUME СВЕСКА 1-2 NO

**PHYSICAL SCIENCE
MAR 13 1980
LIBRARY**



1978

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités à Beograd, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Beograd

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Beograd, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског Друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université à Beograd, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur de ce numéro: DRAGUTIN M. DRAŽIĆ

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DBSPIĆ, Đ. DIMITRIJEVIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. DORDEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-DURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠEPAŃNOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Éditeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 494, 11001 Beograd

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE BEOGRAD
43 (1—2) (1978)

XXI САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

*

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О МЕТАЛУРГИЈИ

НА
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОМ ФАКУЛТЕТУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
16—18. ЈАНУАРА 1978

C 2

Организатори Југословенског симпозијума о металургији

у име

Уније хемијских друштва Југославије

СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

САВЕЗ ИНЖЕЊЕРА И ТЕХНИЧАРА РУДАРСКЕ, ГЕОЛОШКЕ И МЕТАЛУРШКЕ СТРУКЕ ЈУГОСЛАВИЈЕ — ЈУГОСЛОВЕНСКИ КОМИТЕТИ ЗА ЦРНУ МЕТАЛУРГИЈУ, ЗА ОБОЈЕНУ МЕТАЛУРГИЈУ И ЗА ТЕРМИЧКУ ОБРАДУ

Савез организација ливаца Југославије

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О МЕТАЛУРГИЈИ

одржава се

под њоководством

Привредне коморе Југославије

уз помоћ:

Удружења Југословенских железара

Савета за обојену металургију Привредне коморе Југославије

Удружења произвођача и прерађивача, олова, цинка, живе и антимона Југославије

Металуршког комбината, Трпча

Металуршког комбината „ЖЕЉЕЗАРА СИСАК”

Ваљаонице бабра и алуминијума „СЛОБОДАН ПЕНЕЗИЋ-КРЦУН”

Радне организације индустрије прераде бабра

— ООУР фабрика обојених метала — Прокупље

„МАГНОХРОМА” — Краљево

„ПРОГРЕСА” — Београд

„ТЕХНОПРОМЕТА” — Београд

„ЧЕЛИКА” — Београд

„МЕТАЛСЕРВИСА” — Београд

„УНИВЕРЗАЛА” — Београд

Југословенске инвестиционе банке — Београд

Металуршких завода Технолошко-металуршког факултета у Београду

Ливнице ЛМК, Београд

Ливнице „БЕОГРАД”, Београд

Ливнице „ГУЧА”, Београд

Ливнице „КУГЛЕХ”, Београд

„КРУШИКА”, Ваљево

НАУЧНИ ОДБОР СИМПОЗИЈУМА

БРАНКО БОЖИЋ, председник

РАЈКО ВРАЧАР, секретар

Ф. АГОЛИ

С. БЛЕЧИЋ

Н. ВИДОЈЕВИЋ

Д. ВУЧУРОВИЋ

П. ВУКСАНОВИЋ

Н. ГАКОВИЋ

М. ЈОВАНОВИЋ

К. КАПЕТАНОВИЋ

Д. ЛОГОМЕРАЦ

А. МИХАЈЛОВИЋ

Н. МИШКОВИЋ

П. ПАВЛОВИЋ

М. ПАЈЕВИЋ

А. ПРЕШЕРН

М. СПАСИЋ

Ч. СТАНКОВИЋ

В. СТАНКОВСКИ

С. ТРАЈКОВ

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР СИМПОЗИЈУМА

БОРИВОЈЕ МИШКОВИЋ, председник

ИЛИЈА ИЛИЋ, секретар

М. АНТИЋ

Р. АРСЕНИЈЕВИЋ

С. БАРЛОВ

М. БРАНКОВИЋ

Р. ВУРДЕЉА

М. ГАБРОВШЕК

Н. ГАШЕВСКИ

Ђ. ДРОБЊАК

Н. ЂОКИЋ

Б. БУРКОВИЋ

Б. БУРИЋ

В. ЈОВАНОВИЋ

Ч. КНЕЖЕВИЋ

Б. КОЖЕЉ

Љ. КОЛАШИНОВИЋ

Р. КОНТИЋ

З. ЛУКЕТИЋ

А. МАЈСТОРОВИЋ

М. МАРТИНОВИЋ

С. МАТИЈАШЕВИЋ

В. МИЛЕНКОВИЋ

Ђ. МИЛОСАВЉЕВИЋ

Д. МИХАЈЛОВИЋ

Љ. НЕДЕЉКОВИЋ

М. ПЕШЕВСКИ

Д. ПОПОВИЋ

А. РАДОВИЋ

Љ. РИКАЛОВИЋ

М. ТОМОВИЋ

Б. ЋОСОВИЋ

Д. ЦРЉЕН

М. ШКЕРОВИЋ

Р. ШУТИЋ

ЧАСОВА	ПОНЕДЕЛАК 16. јануар	УТОРАК 17. јануар	СРЕДА 18. јануар
9			
10	ОТВАРАЊЕ ВА		
11	I ПЛЕНАРО	M-I M-II M-III M-IV МА СС СА ВА	M-I M-II M-III M-IV МА СС СА ВА
12	II ПЛЕНАРО		
13	III ПЛЕНАРО	I ОХ 7	II ФХ 6
14			
15			
16	IV ПЛЕНАР V ПЛЕНАР		
17	I ОХ II ФХ III ЕХ IV АХ V АХ VI АХ VII АХ VIII АХ IX АХ X АХ XI АХ XII АХ XIII АХ XIV АХ XV АХ XVI АХ XVII АХ XVIII АХ XIX АХ XX АХ XXI АХ XXII АХ XXIII АХ XXIV АХ XXV АХ XXVI АХ XXVII АХ XXVIII АХ XXIX АХ XXX АХ	III ЕХ 6 II ФХ МА I ОХ СА IV АХ АХ 3	V ХИ VI ХК VII ХК VIII ХК IX ХК X ХК XI ХК XII ХК XIII ХК XIV ХК XV ХК XVI ХК XVII ХК XVIII ХК XIX ХК XX ХК XXI ХК XXII ХК XXIII ХК XXIV ХК XXV ХК XXVI ХК XXVII ХК XXVIII ХК XXIX ХК XXX ХК
18			
19	ГОДИШЊА СКУПШТИНА СХД ВА	II ФХ 6 I ОХ 7 II ФХ 6	

ОПШТИ ПРОГРАМ

Понедељак

16. јануар

<i>Одварање XXI саветовања хемичара СР Србије и Југословенског симпозијума о металургији</i>	9,00—9,30
— Реч председника Српског хемијског друштва	
— Реч председника Савеза инжењера и техничара рударске, геолошке и металуршке струке Југославије	
<i>Југословенски симпозијум о металургији (ВА)</i>	
— I Пленарно предавање	10,00—10,45
— II Пленарно предавање	10,45—11,30
О д м о р	11,30—11,45
— III Пленарно предавање	11,45—12,30
— IV Пленарно предавање	15,30—16,15
— V Пленарно предавање	16,15—17,00

XXI Саветовање

— Научна саопштења	
I. Органска хемија (СА)	15,30—17,30
II. Физичка хемија (МА)	15,30—18,00
III. Електрохемија (сала 6)	15,00—17,30
— Панел дискусија: Улога електрохемије у решавању проблема конверзије енергије (сала 3)	17,00
IV. Аналитичка хемија (сала 3)	15,30—17,30
— Годишња скупштина Српског хемијског друштва (ВА)	17,00
(уколико у заказано време не буде присутна бар половина укупног чланства Скупштина ће почети у 18,00)	

Уторак

17. јануар

<i>Југословенски симпозијум о металургији</i>	
Рад по секцијама	
— Секција I — Екстрактивна металургија обојених метала (МА)	9,00—12,00 16,00—19,00
— Секција II — Металургија гвожђа и челика (СС)	9,00—12,00 16,00—19,00
— Секција III — Прерада метала у пластичном стању (СА)	9,00—12,00 16,00—19,00
— Секција IV — Физичка металургија и развој материјала (ВА)	9,00—12,00 16,00—19,00

XXI Саветовање

– I. Органска хемија (сала 7)	9,00–13,00 15,00–19,00
– II. Физичка хемија (сала 6)	15,00–19,15
– III. Електрохемија (сала 6)	9,00–13,15
– IV. Аналитичка хемија (сала 3)	9,00–12,00
– V. Хемијско инжењерство (сала 5)	9,00–13,00

Среда**18. јануар***Југословенски симпозијум о металургији*

– Секција I – Екстрактивна металургија обојених метала (МА)	9,00–10,30
– Секција II – Металургија гвожђа и челика (СС)	9,00–10,30
– Секција III – Прерада метала у пластичном стању (СА)	9,00–10,30
– Секција IV – Физичка металургија и развој материјала (ВА)	9,00–10,30

XXI Саветовање

– II. Физичка хемија (сала 6)	9,00–13,15
– V. Хемијско инжењерство (сала 5)	9,00–10,00
– VI. Хемија комплекса (сала 7)	9,00–13,30

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О МЕТАЛУРГИЈИ

16. јануар 1978.

Преподневни састанак

Председавајући: *М. Пајевић*

Секретар: *Љ. Недељковић*

– Пленарно предавање

ERNARD HORNBOGEN

Микроструктурни аспект настојања кртог лома метала 10,00 10,45

– Пленарно предавање

П. И. ПОЛУХИН

Пластична прерада метала 10,45 11,30

О д м о р

11,30 11,45

– Пленарно предавање

WACLAW SAKWA

Металне превлаке на одливцима 11,45 – 12,30

Поподневни састанак

Председавајући: *В. Чижман*

Секретар: *Б. Дробњак*

– Пленарно предавање

НИКОЛА ГАКОВИЋ, АЛЕКСАНДАР ЧАВИЋ

Савремене тенденције развоја производње челика 15,30 16,15

– Пленарно предавање

МИОДРАГ СПАСИЋ, ДУШАН ВУЧУРОВИЋ,

ЧЕДОМИР КНЕЖЕВИЋ

Нови процеси у металургији тешких обојених метала 16,15 17,00

Уторак

17. јануар

Секција I

Мали амфитеатар

Преподневни састанак

Председавајући: *М. Сиасић*

Секретар: *Б. Дачић*

М-1-1. А. ПАУЛИН: Тренд развоја обојене металургије у свету и код нас	9,00 – 9,30
М-1-2. М. ЈОВАНОВИЋ: Нова технологија и постројења за производњу олова	9,30 – 9,45
М-1-3. Л. ШАЉИЋ: Одцинкавање олова у fluo liquid реактору и прерада добивених оксида	9,45 – 10,00
М-1-4. Б. ВАСИЉЕВИЋ: Чишћење гасова у топионицама олова цинка	10,00 – 10,15
М-1-5. Н. ФИЛИПОВСКА и Н. В. BELL: Активности FeO и ZnO у течним троскама које садрже FeO, CaO, SiO ₂ , ZnO и Al ₂ O ₃ на 1250°C	10,15 – 10,30
О д м о р	10,30 – 11,00
М-1-6. Н. ФИЛИПОВСКА и Н. В. BELL: Мерења активности у течним сребро-цинк легурама	11,00 – 11,15
М-1-7. Д. СИНАДИНОВИЋ, Р. ВРАЧАР и И. ИЛИЋ: Пречишћавање раствора цинк-сулфата од повећаних концентрација кобалта	11,15 – 11,30
М-1-8. Ј. И. ВУЧЕТИЋ, М. М. ВРВИЋ и Б. М. ВУЈОВИЋ: Неки аспекти микробиолошког лужења јаловине руда бакра	11,30 – 11,45
М-1-9. Р. ВРАЧАР, Д. СИНАДИНОВИЋ и Л. ШАЉИЋ: Оксидирајуће пржење бакарног каменца топионице олова „Трепча” у циљу хидрометалуршке прераде	11,45 – 12,00

Поподневни састанак

Председавајући: А. Паулин

Секретар: Д. Крсјић

М-1-10. Б. ДАЧИЋ, И. ИЛИЋ и М. АНТИЋ: Кинетика хлоровања бакар оксида са гасовитим хлором	16,00 – 16,15
М-1-11. М. АНТИЋ: Кинетика оксидације природног минерала халкозина	16,15 – 16,30
М-1-12. Р. ВРАЧАР, Д. ВУЧУРОВИЋ и Н. НАЧЕВСКИ: Кинетика лужења сулфидног бакарног концентрата раствором ферихлорида на повишеним температурама	16,30 – 16,45
М-1-13. Д. ЂУРКОВИЋ: Домаће полиметаличне руде и степен њиховог коришћења	16,45 – 17,00
О д м о р	17,00 – 17,30

М-1-14. Б. ЂУРКОВИЋ: Полиметаличне сировине и проблеми њихове металуршке прераде	17,30 – 17,45
М-1-15. Д. ВУЧУРОВИЋ и И. ИЛИЋ: Експериментална истраживања могућности концентрације никла из никлоносних руда сегрегационим процесом	17,45 – 18,00
М-1-16. Д. ЂУРКОВИЋ и Ј. ЦВИЈОВИЋ: Добијање праха никла поступком водоничне редукције из амонијум карбонатног система	18,00 – 18,15
М-1-17. Б. ЂУРКОВИЋ: Примена солвент екстракције у хидрометалургији обојених и ретких метала	18,15 – 18,30

М-I-18. **Ж. Д. ЖИВКОВИЋ** и Б. ДОБОВИШЕК: Кинетика и механизам процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума 18,30—18,45

М-I-19. **М. АНТИЋ** и М. СПАСИЋ: Кинетички модели експоненцијалног типа 18,45—19,00

Секција II

Свечана сала

Преподневни састанак

Председавајући: *Н. Гаковић*

Секретар: *П. Бојосављевић*

М-II-1. **П. ПАВЛОВИЋ**: Допринос емпирије, науке и истраживања развоју процеса производње челика 9,00—9,30

М-II-2. **Р. ШОТРА**: Стање и тенденције развоја ливничке индустрије у Југославији 9,30—9,45

М-II-3. **А. МАРКОТИЋ**: О значењу настајања високо-пећног плина у зони сагоревања горива и факторима који утичу на величину и карактеристику ове зоне. 9,45—10,00

М-II-4. **К. МОЈСОВ**: Проблематика лигнитне технологије при производњи гвожђа у електроредуционим (ТН) пећима 10,00—10,15

М-II-5. **Х. АРСОВ**, **Ј. ПОПОВСКИ**, **В. СТАНКОВСКИ** и **Ж. ТАЛЕСКИ**: Десумпорација сировог гвожђа у железари „Скопје” — Скопје 10,15—10,30

П а у з а 10,30—11,00

М-II-6. **Ј. ЂИРИЋ**, **Н. ЈОВАНОВИЋ** и **Ј. ПОПОВСКИ**: Дефосфоризација LD-AC челика у железари „СКОПЈЕ” 11,00—11,15

М-II-7. **И. БУДИМИР** и **О. МИЛУТИНОВИЋ**: Високопечене тером натопљене магнезитне опеке за кисеоничне конверторе и масе за одржавање озида 11,15—11,30

М-II-8. **М. МЕХАЈЛОВСКИ**, **В. СТАНКОВСКИ**, **Ђ. АВРАМОВСКИ**, **Н. НИКОВ** и **Х. АРСОВ**: Утицај производних параметара електролучне пећи на процес производње микролегираних челика градације API стандард 11,30—11,45

М-II-9. **В. ПРЕШЕРН**: Примјена синтетичких рафинацијских троски в електролучним пећима 11,45—12,00

Поподневни састанак

Председавајући: *К. Мојсов*

Секретар: *М. Бранковић*

М-II-10. **Г. НИКОЛЧОВ**, **В. СТАНКОВСКИ**, **Х. АРСОВ** и **Н. НИКОВ**: Прилог проучавању утицаја услова ливења на макросегрегацију у блоковима од неумираног челика 16,00—16,15

М-II-11. **Ј. КРАЈСАР**, **В. КОВАЧИЋ** и **М. ЏОР**: Livni praškovi за континуирано ливење челика 16,15—16,30

М-II-12. **Љ. НЕДЕЉКОВИЋ**: Реакциони механизам процеса израде челика у кисеоничним конверторима 16,30—16,45

М-II-13. Б. КОРОУШИЋ: Апликација кисикове сонде код израде умирених и полумирених челика у електро-лучним пећима	16,45 – 17,00
П а у з а	
М-II-14. R. FRANZ-ŠTERN: Teoretske mogućnosti određivanja ravnotežnog stanja izdvajanja nitrida u talinama na osnovi željeza	17,30 – 17,45
М-II-15. В. ЖУМБЕРКОВИЋ и Х. БАБАХМЕТОВИЋ: Упоредне методе испитивања неметалних укључака у челику	17,45 – 18,00
М-II-16. Н. СМАЈИЋ: Проблеми рафинације феросилиција за графо и динамо лимове	18,00 – 18,15
М-II-17. Z. BLAŽEVIĆ, M. DOBROVIĆ, A. ROŠA, K. BATINICA i N. POŠKULO: Pokusno izluživanje manganskih troski u cilju dobivanja metalnog mangana	18,15 – 18,30
М-II-18. М. МИЧАЉОВСКИ и Е. СКВАРАДОВСКИ: Критеријуми за замену гасних горива у индустријским пећима	18,30 – 18,45
М-II-19. М. БРАНКОВИЋ и Б. СТЕВАНОВИЋ: Самоочвршћавање течних каупних мешавина при употреби воденог стакла и ватросталних пескова	18,45 – 19,00

Секција III

Средњи амфијеајар

Преподневни састанак

Председавајући: *Надежда Мишковић*

Секретар: *Ендре Ромхањи*

М-III-1. В. СТАНКОВСКИ: Основне карактеристике развијености и стања производње из области пластичне прераде метала у Југославији	9,00 – 9,30
М-III-2. S. BROTANKOVA: Испитивање пластичности челика лабораторијским методама и примена у практичним условима	9,30 – 9,45
М-III-3. P. KOVAČEVIĆ, P. FUNKE, S. BLEČIĆ, R. WITTEK: Прилог одређивању понашања метала при пластичној деформацији	9,45 – 10,00
М-III-4. В. СТАНКОВСКИ, P. FUNKE, P. КНЕЖЕВИЋ и М. ЈОРДАНОВ: Компензација узрока савијања слабова код ваљања брама на универзалном кварто стану – "Скопје"	10,00 – 10,15
М-III-5. М. АЦЕВ, P. FUNKE и С. PAVLIDIS: Зависност између особина и услова при топлом ваљању на примеру једног ниобмикрولةгираног челика	10,15 – 10,30
О д м о р	
М-III-6. В. СТАНКОВСКИ, P. FUNKE, P. КНЕЖЕВИЋ, С. П. PAVLIDIS и М. ТАСЕВ: Утицај термомеханичких параметара пластичне деформације на квалитет дебелих лимова	11,00 – 11,15
М-III-7. В. ЧИЖМАН и Р. ТУРК: Развој аналитичког модела код истраживања топлог ваљања челичних трака	11,15 – 11,30
М-III-8. Н. МИШКОВИЋ, Б. МИШКОВИЋ и Е. РОМХАЊИ: Одређивање граничне криве пластичности високоугљеничног челика за дубоко извлачење	11,30 – 11,45
М-III-9. Б. ДЕВЕЏИЋ: Значај карактеристика деформационог очвршћавања и нормалне анизотропије каросеријског лима са становишта његове обрадивости	11,45 – 12,00

Поподневни састанакПредседавајући: *Илија Мамузић*Секретар: *Р. Кнежеви*

М-III-10. **И. ПЕТРОВИЋ**, М. ЈАНЧИЋ, Ј. РАДОЊИЋ: Деформација суперпластичне еутектоидне легуре ZnAl 16,00 – 16,15

М-III-11. Н. МИШКОВИЋ и **Е. РОМЊАЊИ**: Одређивање реда и интензитета напрезања и деформације код малих степена сажимања 16,15 – 16,30

М-III-12. **В. РАИЋ**, Б. ДРОБЊАК и С. МАЛЧИЋ: Утицај статичког деформационог старења на текстуру и факторе пластичне анизотропије умереног челика 16,30 – 16,45

М-III-13. **М. БУРОВИЋ**, Б. МИШКОВИЋ и Р. ЛАЗИЋ: Анализа утицаја важнијих параметара ваљања на ширење челика при површинској деформацији 16,45 – 17,00

О д м о р

17,00 – 17,30

М-III-14. **М. НИКАЧЕВИЋ**, Н. ДУЛИЋ, Р. СОФРЕНОВИЋ и В. МИЛЕНКОВИЋ: Оцена способности за деформацију легура типа Cu-Ag-P 17,30 – 17,45

М-III-15. **Г. КОСТИЋ** и Б. МИШКОВИЋ: Експериментално и аналитичко одређивање показатеља отпора деформацији бакра у процесу ваљања 17,45 – 18,00

М-III-16. **Р. ЛАЗИЋ**, Р. ДОДОК и В. КЕЦМАН: Проблеми производње топло ваљане траке од легуре AlMg₅ 18,00 – 18,15

М-III-17. Н. МИШКОВИЋ и **З. НИКОЛИЋ**: Утицај термомеханичког режима ваљања на особине жице добијене dip forming поступком 18,15 – 18,30

М-III-18. **З. НИКОЛИЋ**: Математичка обрада експерименталних података особина бакарне жице добијене dip forming поступком 18,30 – 18,45

М-III-19. **И. МАМУЗИЋ**: Истраживања тока материјала при косом ваљању 18,45 – 19,00

Секција IV*Велики амфитеатар***Преподневни састанак**Председавајући: *М. Рођулић*Секретар: *Б. Негељковић*

М-IV-1. **Ф. ВОДОПИВЕЦ** и М. ГАБРОВШЕК: Истраживања растањања и преципитације ниобијевог карбонитрида у нискоугљеничном Mn-C челику и његовог утицаја на трансформацију и рекристализацију аустенита 9,00 – 9,30

М-IV-2. **А. ОСОЈНИК**, Т. ЛАВРИЧ и Ф. ВОДОПИВЕЦ: Прилог решавању проблематике изолације и одређивања карбонитрида у микрелегираним конструкционим челицима 9,30 – 9,45

М-IV-3. **С. ЂОРЂЕВИЋ**: Изучавање фазних трансформација при пуштању CrNiMoV челика за улоге 9,45 – 10,00

М-IV-4. Б. БОЖИЋ и Н. ВИДОЈЕВИЋ: Кинетика отпуштања нерђајућег хромног челика у температурном подручју појаве секундарног отврђавања	10.00—15.00
М-IV-5. Т. ЛАВРИЧ, Ф. ГРЕШОВНИК и Ф. ВОДОПИВЕЦ: Истраживања карбидних фаза у ледебуритним челицима	10.15—10.30
О д м о р	10.30—11.00
М-IV-6. Н. ВИДОЈЕВИЋ и Н. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ: Континуирано отпуштање високохромних челика	11.00—11.15
М-IV-7. Б. ГРУЏИЋ, Н. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ и Н. ВИДОЈЕВИЋ: Дилатометрија отпуштања нерђајућег хромног челика	11.15—11.30
М-IV-8. Ј. ЖВОКЕЉ: Попустна крпост челика са 9% Ni	11.30—11.45
М-IV-9 М. FRANZ: Termomehanička obrada nadeutektoidnog čelika	11,45—12,00
Поподневни састанак	
Председавајући: Ф. Водопивец	
Секретар: Г. Аврамовић-Цинћара	
М-IV-10. А. КВЕДЕР: Процеси статичке и динамичке рекристализације у феритном и аустенитном челику	16.00—16.15
М-IV-11. Љ. НЕДЕЉКОВИЋ и М. ГАЈОВИЋ: Испитивање хабања ливеног Cr-Mo-V челика	16.15—16.30
М-IV-12. Д. СТАНКОВИЋ: Испитивање фактора који утичу на способност пригушивања сивог лива	16.30—16.45
М-IV-13. Ч. ДОСТАНИЋ: Место и улога металургије и металуршког знања у металопераћивачкој индустрији	16.45—17.00
О д м о р	17.00—17.30
М-IV-14. Х. БАБАХМЕТОВИЋ: Нека искуства у примјени аутоматизованог квантитета у испитивању неметалних укључака	17.30—17.45
М-IV-15. Б. НЕДЕЉКОВИЋ и Д. ПОПОВИЋ: Одређивање неметалних укључака у континуирано ливеним слабовима	17.45—18.00
М-IV-16. С. МАРКОВИЋ: Електронимикроскопско испитивање корозионих фаза код нисколегираних челика отпорних на атмосферску корозију	18.00—18.15
М-IV-17. Р. ИЛИЋ, М. НАЈЖЕР и Ј. РАНТ: Примена детектора трагова у металургији	18.15—18.30
М-IV-18. П. ВУКСАНОВИЋ: Структура, модификатори и њихов распоред код контиливене траке квалитета Al-99,5	18.30—18.45
М-IV-19. Д. МИХАЈЛОВИЋ, З. ЦВИЈОВИЋ и А. МИХАЈЛОВИЋ: Прилог металографској анализи текстура алуминијума	18.45—19.00

Среда

18. јануар

Секција I

Мали амфијеатар

Преподневни састанак

Председавајући: *Б. Васиљевић*Секретар: *Д. Синадиновић*

- М-I-20. М. АНТИЋ и М. СПАСИЋ: Кинетички модел Антић-Спасић у светлу постојећих модела за описивање тока хетерогених хемијских реакција 9,00 – 9,15
- М-I-21. М. АНТИЋ, М. СПАСИЋ, Б. ДАЧИЋ и Н. ЦОЛОВИЋ: Критички осврт на примену константе Саковича за израчунавање енергије активације 9,15 – 9,30
- М-I-22. М. АНТИЋ: Стационарне тачке у кинетичкој теорији 9,30 – 9,45
- М-I-23. М. АНТИЋ, Б. ДАЧИЋ и Н. ЦОЛОВИЋ: Коришћење стационарне тачке топохемијских и других реакција за израчунавање енергије активације 9,45 – 10,00
- М-I-24. М. АНТИЋ, М. СПАСИЋ, Н. ЦОЛОВИЋ и Б. ДАЧИЋ: Компензациони ефект који произилази из кинетичких радних модела експоненцијалног типа и његова примена код топохемијских реакција 10,00 – 10,15
- М-I-25. С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, М. РАДОВАНОВИЋ, В. ВУЈОШЕВИЋ и М. ДРАКИЋ: Понашање црвеног муља Комбината алуминијума у Титограду при конвективном сушењу ваздухом 10,15 – 10,30

Секција II

Свечана сала

Преподневни састанак

Председавајући: *М. Томовић*Секретар: *С. Матијашевић*

- М-II-20. М. Н. ТОМОВИЋ и С. М. МАТИЈАШЕВИЋ: Утицај угљене прашице на стварање феритно-перлитних слојева на изливцима од сивог лива 9,00 – 9,15
- М-II-21. Р. ЉУБОЈЕВИЋ: Армирање изливача од сивог лива челичним језгрима 9,15 – 9,30
- М-II-22. М. АНТИЋ и Н. ЦОЛОВИЋ: Кинетика термичког разлагања мајданпечког лимонита 9,30 – 9,45
- М-II-23. М. АНТИЋ, Н. ЦОЛОВИЋ и Д. ВУЧУРОВИЋ: Упоредна кинетичка истраживања магнетизирајућег пржења пиритних огоретина и мајданпечког лимонита 9,45 – 10,00
- М-II-24. С. К. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Р. С. ЦВИЈОВИЋ и С. Д. ЦВИЈОВИЋ: Испитивање распростирања загађивача на хидрауличним моделима радне и животне средине 10,00 – 10,15

Секција III

Средњи амфијеајар

Преподневни састанак

Председавајући: *В. Глишовић*Секретар: *Б. Трмчић*

- М-III-20. **В. ТРМЧИЋ** и **В. МИЛЕНКОВИЋ**: Елементи теорије аналитичког одређивања притиска метала при хладном ваљању цеви 9,00—9,15
- М-III-21. **Ј. ЂРНКО**: Утицај ступња размакнутости полупроизвода на квалитету загријавања и оптерећење поднице кружне пећи 9,15—9,30
- М-III-22. **Љ. БОГДАНОВ**: Утицај поступка калибрања матричних отковака на њихов квалитет 9,30—9,45
- М-III-23. **Т. ПОЉАК**: Технологија слободног ковања кољенастих осовина за помоћне дизел моторе методом смицања појединих кољена 9,45—10,00
- М-III-24. **Т. ПОЉАК** и **М. ШИЉ**: Квантификација утицаја неких карактеристичних параметара на издржљивост кованих ваљака за блуминг — математичко статистичка анализа 10,00—10,15

Секција IV

Велики амфијеајар

Преподневни састанак

Председавајући: *Б. Ђурић*Секретар: *С. Марковић*

- М-IV-20. **А. МИХАЈЛОВИЋ**, **Д. МИХАЈЛОВИЋ** и **З. ЦВИЈОВИЋ**: Утицај брзине очвршћавања на микроструктуру легура $Al-Mg-Zn-(Cu)$ 9,00—9,15
- М-IV-21. **Г. АВРАМОВИЋ-ЦИНГАРА** и **А. МИХАЈЛОВИЋ**: Кинетика термичког таложења у легури $Al-5\% Zn-2\% Mg$ 9,15—9,30
- М-IV-22. **М. ГРУЈИЧИЋ**, **Ђ. ДРОБЊАК** и **М. ЈОВАНОВИЋ**: Активациона енергија за дисконтинуирано попуштање у легури $AlZn6$ 9,30—9,45
- М-IV-23. **О. НЕШИЋ** и **А. МИХАЈЛОВИЋ**: Карактеристике интерметалне фазе у систему $Cu-Be-Ni-Zr$ 9,45—10,00
- М-IV-24. **М. ЈОВАНОВИЋ**, **Б. ЂУРИЋ** и **Ђ. ДРОБЊАК**: Утицај претходне деформације на кинетику таложења у легурама $Cu-Be$ 10,00—10,15
- М-IV-25. **Б. ПЕРОВИЋ**: Промјена текстуре месинганих трака у зависности од температуре жарења и степена деформације 10,15—10,30
- М-IV-26. **Ђ. МИЛОСАВЉЕВИЋ** и **П. ДОРОСЛОВАЧКИ**: Утицај NH_4Cl на особине легуре за решетке стартерских оловних акумулатора 10,30—10,45

XXI САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

Понедељак

16. јануар

Ј А В Н А Т Р И Б И Н А

Преподневни састанак

10,00

Средњи амфитеатар

1. Уџбеници хемије за I фазу средњег усмереног образовања
 - Кратак приказ уџбеника који дају аутори
 - Дискусија
 - Закључци
2. Осврт на програм хемије за I фазу средњег усмереног образовања
 - Дискусија
 - Закључци

I. ОРГАНСКА ХЕМИЈА

Поподневни састанак

Средњи амфитеатар

Председавајући: *Д. Јеремић*

Секретар: *Р. Јанков*

- I-1. М. СТЕФАНОВИЋ, Љ. КРСТИЋ, А. ЈОКИЋ, М. БЕРМАНОВИЋ и С. МЛАДЕНОВИЋ: Синтеза новог 5-хидрокси-7,8,3',4'-тетраметилетра флаванона 15,30 – 15,45
- I-2. Б. РИХТЕР С. МЛАДЕНОВИЋ и М. СТЕФАНОВИЋ: Синтеза алдактона 15,45 – 16,00
- I-3. Б. ШОЛАЈА и М. СТЕФАНОВИЋ: Оррепауег-ова оксидација стероидних алкохола помоћу диизобутилалуминијум хидрида (DIBAN) и ацетона 16,00 – 16,15
- I-4. М. ЛАЂАН и В. РАПИЋ: Stobbe-ова кондензација формил- и ацетилфероцена с естерима дикарбонкиселина 16,15 – 16,30
- I-5. И. В. МИЋОВИЋ, М. М. МОЈАШЕВИЋ и Ј. И. ТРБОЈЕВИЋ: Добивање 17 β -ацетокси-16-кето стероида редуктивном деоксимацијом стероидних α -ацетоксима помоћу хром-III-ацетата 16,30 – 16,45
- I-6. И. В. МИЋОВИЋ и Б. ЈЕЛЕНКОВИЋ: Добивање полибромних стероидних α , β -незасићених кетона бромовањем засићених кето-стероида с диоксан-дибромидом 16,45 – 17,00
- I-7. И. В. МИЋОВИЋ и П. Ј. ПАПИЋ: Каталитичка хидрогенолиза алкил-арил азина 17,00 – 17,15
- I-8. Д. ЈЕРЕМИЋ, С. МИЛОСАВЉЕВИЋ, М. Љ. МИХАИЛОВИЋ и F. W. WENRLI: Стварање кетона при олово-тетраацетатној оксидацији циклоалканаола средње величине 17,15 – 17,30

Уторак

17. јануар

Преподневни састанак

Сала 7

Председавајући: *Живораг Тагић*Секретар: *Милан Басић*

- I-9. М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, С. КОНСТАНТИНОВИЋ и Д. МАРИНКОВИЋ: Партиципација хидроксилне групе при епоксидацији олефинских алкохола помоћу перкиселина 9,00–9,15
- I-10. М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, В. АНДРЕЈЕВИЋ, Ј. ЈАНКОВИЋ и Д. ФИЛИПОВИЋ: Премештања водоника при декарбоксилацији карбонских киселина помоћу олово-тетраацетата 9,15–9,30
- I-11. Д. МИЉКОВИЋ, Ј. ХРАНИСАВЉЕВИЋ, М. ТЕРЗИН: Сол-волитичке реакције неких бицикличних деривата моносахарида 9,30–9,45
- I-12. М. РАДОЈКОВИЋ-ВЕЛИЧКОВИЋ, М. МИШИЋ-ВУКОВИЋ и Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ: Испитивање реактивности пиразолкарбонских киселина са диазодифенилметаном у диметилформамиду 9,45–10,00
- I-13. Љ. ЛОРЕНЦ, В. ПАВЛОВИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ: Однос структуре и реактивности код 5,10-секо стероидних молекула 10,00–10,15
- I-14. Г. НИКОЛИЋ, М. СОКОЛОВ и М. МУШКАТИРОВИЋ: Одређивање индуктивних (Taft-ових) константи циклоалкил-група 10,15–10,30
- I-15. Б. ЈОВАНОВИЋ, М. МУШКАТИРОВИЋ и Ж. ТАДИЋ: Кинетика реакције термичке деалкилације р-и m-супституисаних 2,4-бис (α-фенилетиламино)-6-хлоро-s-триазина 10,30–10,45
- I-16. Љ. БРАШЊЕВИЋ, В. РАШКОВИЋ, Ж. КНЕЖЕВИЋ и С. МАРИНКОВИЋ: Допринос испитивању полимеризације епоксидне смоле 10,45–11,00
- О д м о р
- I-17. А. БЕЛИНЕО, В. ЂЕРМАНОВИЋ, М. ЈАНИЋ, М. МИЛОСАВЉЕВИЋ и В. ВАНЂЕЛ: Испитивање услова имобилизације и кинетике ензиматске реакције глукоамилазе 11,30–11,45
- I-18. Д. ПЕЈИН и Р. РАЗМОВСКИ: Утицај тврдоће воде на ензимске активности јечменог слада 11,45–12,00
- I-19. Ј. ВУЧЕТИЋ, Д. КАЛУЂЕРОВИЋ и А. ЛУКИЋ: Хемијско испитивање лишајева *Xantoria parietina* и *Parmelia* sp. и њихово дејство на вирус мозаика дувана 12,00–12,15
- I-20. М. СТЕФАНОВИЋ, М. ЂЕРМАНОВИЋ и С. МЛАДЕНОВИЋ: Хемијско испитивање домаће биљке *Artemisia maritima* L. (Compositae) – подврсте *A. salina* и *A. monogina* 12,15–12,30
- I-21. Ј. ПЕТРОВИЋ, М. КИДРИЧ и М. НЕШКОВИЋ: Односи једарних дезоксирибонуклеинских киселина (ДНК) и осталих класа ових макромолекула у различитим фазама диференцијације хризантеме (*Chrysanthemum morifolium*) 12,30–12,45
- I-22. Ш. А. ЂАРМАТИ, Д. М. ПИАТАК, М. ШАБАН и М. Ј. ГАШИЋ: Проучавање састава липидне фракције октокорала *Eunicella stricta* 12,45–13,00

Поподневни састанак

Сала 7

Председавајући: *М. Гашић*Секретар: *Љ. Дошен-Мићовић*

I-23. Ш. А. БАРМАТИ, Д. М. ПИАТАК, М. ШАБАН и М. Ј. ГАШИЋ: Проучавање састава липидне фракције хексакорала *Cladocora cespitosa* 15,00—15,15

I-24. М. ХРАНИСАВЉЕВИЋ-ЈАКОВЉЕВИЋ, Р. ДИМИТРИЈЕВИЋ, Ј. МИЉКОВИЋ-СТОЈАНОВИЋ и В. МИЋОВИЋ: Структура једног хетерополисахарида изолованог из храстовог лишћа *Evernia prunastri* (L) Ach. 15,15—15,30

I-25. Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ и И. ГРЖЕТИЋ: Парцијална секвенца β -низа хемоглобина фазана 15,30—15,45

I-26. Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ и Н. АНТОНИЈЕВИЋ-ЈЕФТЕНИЋ: Парцијална секвенца α -низа хемоглобина фазана 15,45—16,00

I-27. В. НИКЕТИЋ, Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ и С. БРАНКОВИЋ: Одвајање и карактеризација генетских компоненти и низова хемоглобина фазана 16,00—16,15

I-28. М. ШАБАН, Ж. ТЕШИЋ и Д. ВИТОРОВИЋ: Геоллипиди старих седимената. I. Полициклични алкани „бутумена“ алексиначког битуминозног шкриљца 16,15—16,30

I-29. М. ШАБАН и Д. ВИТОРОВИЋ: Геоллипиди старих седимената. II. Алифатични кетони „бутумена“ алексиначког битуминозног шкриљца 16,30—16,45

I-30. Љ. ДОШЕН-МИЋОВИЋ, N. L. ALLINGER и Д. ЈЕРЕМИЋ: Метода за рачунање расподеле наелектрисања у органским молекулима 16,45—17,00

О д м о р

17,00—17,30

I-31. Љ. ДОШЕН-МИЋОВИЋ и N. L. ALLINGER: Утицај енергије солватације на конформациону равнотежу 17,30—17,45

I-32. И. ГУТМАН: Ред везе и његова зависност од молекулске структуре 17,45—18,00

I-33. И. ГУТМАН: Расподела набоја у алтернантним конјугованим системима са једним хетероатомом 18,00—18,15

I-34. А. ГРАОВАЦ и Н. ТРИНАЈСТИЋ: Овисност NOMO-NNMO разлике конјугираних угљиководика о структури припадних молекуларних графова 18,15—18,30

I-35. М. ЛАЂАН, I. SUŠNIK-RYBARSKI и Д. БАТУРИЋ: Синтеза 2,4-дисупституираних 1,5-бензодиазепина 18,30—18,45

I-36. Н. КОПРИВАНАЦ, Н. BALLI и Ј. ЈОВАНОВИЋ-КОЉАР: Синтеза и испитивање структуре нових боја рела триазатриметилцијанина 18,45—19,00

II. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

Понедељак

16. јануар

Поподневни састанак

Мали амфиитеатар

Председавајући: *П. Пуџанов*

Секретар: *Ж. Јовановић*

- II-1. **С. К. МИЛОЊИЋ**, **М. М. КОПЕЧНИ** и **Р. А. БЕРКИ**: Термохемија растварања неких кристалохидрата магнезијума у води, метил алкохолу и њиховим смешама при 298 К 15,30—15,45
- II-2. **Љ. КОЛАР-АНИЋ** и **Б. МИЛИЋ**: Једначина стања реалног гаса у гравитационом пољу 15,45—16,00
- II-3. **К. Ф. ЗМБОВ**: Термохемијска испитивања ниже-валентних флуорида урана помоћу масене спектрометрије 16,00—16,15
- II-4. **М. МИЛЕТИЋ**, **М. ВЕЉКОВИЋ** и **К. Ф. ЗМБОВ**: Масено-спектрометријско испитивање јонизације и дисоцијације молекула CS_2 при судару са електронима 16,15—16,30
- II-5. **С. ДИМИТРИЈЕВИЋ**: Галваноманетске и магнетске особине пирокарбона са ниским садржајем силицијума 16,30—16,45
- II-6. **Ч. СУЖЊЕВИЋ**, **З. ЛАУШЕВИЋ**, **С. ДИМИТРИЈЕВИЋ** и **С. МАРИНКОВИЋ**: Проучавање особина пиролитичког карбона 16,45—17,00
- II-7. **Н. ЈОВАНОВИЋ** и **Ж. ЈОВАНОВИЋ**: Промена порозне структуре катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида у реакционим условима 17,00—17,15
- II-8. **П. ПУТАНОВ** и **Е. КИШ**: Утицај начина припремања на текстуру и структуру система $NiO-Al_2O_3$ 17,15—17,30
- II-9. **Е. ЧАВЧИЋ**, **О. СЕЛАКОВИЋ** и **М. ЈОВАНОВИЋ**: Промене својстава $Co-Ni-Mo$ катализатора у току хидрорафинације уљних фракција нафте 17,30—17,45
- II-10. **П. ПУТАНОВ**, **Д. СМИЉАНИЋ**, **Г. ВАЛЧИЋ**, **М. ДОЈЧИНОВИЋ** и **Б. БУКАНОВИЋ**: Термостабилност палећег типа ванадијумског катализатора за оксидацију сумпордиоксида 17,45—18,0

Уторак

17. јануар

Поподневни састанак

Сала 6

Председавајући: *И. Драганић*

Секретар: *Љ. Рагоњић*

- II-11. **С. МАЦУРА**, **Н. ЈУРАНИЋ** и **Д. ВУЧЕЛИЋ**: Феномено-лошко описивање сужења NMR линије услед кретања 15,00—15,15
- II-12. **Љ. ЧОНКИЋ** и **Ј. ЈАЊИЋ**: Ротациона анализа трака В—А прелаза $^{13}C^{16}O^+$ 15,15—15,30
- II-13. **С. Р. СТОЈКОВИЋ** и **С. В. РИБНИКАР**: Поређење фреквенција инфрацрвених и раманских трака код простих течности 15,30—15,45

- II-14. У. МИОЧ и С. В. РИБНИКАР: Испитивање услова равнотеже у растворима карбамата алифатичних амина у органским растварачима 15,45 – 16,00
- II-15. У. МИОЧ и С. В. РИБНИКАР: Израчунавање елементарног сепарационог фактора у реакцији измене угљендиоксида-карбамат за $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 16,00 – 16,15
- II-16. М. ПЕРИЋ, R. J. BUENKER и S. D. PEYERIMHOFF: Теоријско испитивање инфрацрвеног и ултравиолетног спектра N_2H_2 16,15 – 16,30
- II-17. М. ПЕРИЋ: ab initio израчунавање вибрационих енергија троватомских молекула 16,30 – 16,45
- II-18. С. ЈОВАНОВИЋ, З. ДРАГАНИЋ и И. ДРАГАНИЋ: Радијациона хемија цијанамида. Идентификација неких производа радиолитске 16,45 – 17,00

О д м о р

17,00 – 17,30

- II-19. В. НИКЕТИЋ, З. ДРАГАНИЋ и И. Г. ДРАГАНИЋ: Радијациона хемија цијанида: Олигомери са карактеристикама пептида 17,30 – 17,45
- II. Т. Ј. ЈАЊИЋ, Е. Б. МИЛОСАВЉЕВИЋ и М. К. СРДАНОВИЋ: Поликомпонентни двофазни пуферски системи 17,45 – 18,00
- II-21. Д. М. ПЕТРОВИЋ-ЂАКОВ: Растворљивост естара холестерина у неким органским растварачима 18,00 – 18,15
- II-22. Д. МИШКОВИЋ и Н. ПЕРИШИЋ-ЈАЊИЋ: Одвајање микотоксина хроматографијом на танком слоју 18,15 – 18,30
- II-23. Д. ЈОВАНОВИЋ, Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Д. МАРКОВИЋ: Равнотеже у систему флороглутин – концентрована сумпорна киселина 18,30 – 18,45
- II-24. Ј. МИХОВИЛОВИЋ и С. ВЕЉКОВИЋ: Сложеност кинетике уравнотежавања система: Al_2O_3 – неорганске киселине 18,45 – 19,00
- II-25. В. ПЕЈОВИЋ-АЛИМПИЋ, Ј. РАДОЊИЋ и М. ЈАНЧИЋ: Стварање нових фаза реактивном дифузијом у систему Ni – P 19,00 – 19,15

Среда

18. јануар

Преподневни састанак

Сала 6

Председавајући: Д. Вучелић

Секретар: Н. Јурашић

- II-26. Н. БАЦКОВИЋ, М. ЈАНЧИЋ и Љ. РАДОЊИЋ: Проучавање механизма нуклеације Ni – P на алуминијуму помоћу електронског микроскопа 9,00 – 9,15
- II-27. Р. КРСТУЛОВИЋ, Т. ФЕРИЋ и П. КРОЛО: Компаративна испитивања кинетике очвршћавања цемента 9,15 – 9,30
- II-28. С. ИСАКОВСКИ, Б. ЖИВАНОВИЋ и Ј. ГАШПАР: Одређивање активности туфа у мешавини са цементом 9,30 – 9,45
- II-29. С. РИСТИЋ, Ј. БАРАНАЦ, Н. ВУКЕЛИЋ и Д. СПИРИДОНОВИЋ: Фотохемијско и спектрохемијско проучавање трансформационих реакција моделског једињења флавилијумске хромофоре 9,45 – 10,00

II-30. С. ВЕЉКОВИЋ и Р. ШИБАЛИЋ: Адсорпција NH_3 на реалној површини $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10,00 – 10,15
II-31. Љ. Д. АТАНАСОСКА, Ј. С. ВУСНХОЛЗ и Г. А. СОМОРЈАЈ: Испитивање површинских структура аминокиселина адсорбованих на монокристалу бабра дифракцијом електрона ниске енергије	10,15 – 10,30
II-32. А. Ш. ТОЛИЋ, М. Б. ВОЈИНОВИЋ, С. В. ИСАКОВСКИ, В. Д. ЦАНИЋ, А. М. ЦИНГАРА и Ј. ГНЕ. GAŠPAR: Испитивање адсорпционог избелјивања туфом вретенског дестилата-лаког контактним поступком	10,30 – 10,45
II-33. С. МАЦУРА, Н. ЈУРАНИЋ и Д. ВУЧЕЛИЋ: Нискотемпературски NMR спектри адсорбоване воде	10,45 – 11,00
О д м о р	11,00 – 11,30
II-34. Б. К. АДНАЂЕВИЋ и Д. Б. АРАНЂЕЛОВИЋ: Разматрање утицаја молекулских параметара сорбата на ВЕТ-ову сорпциону изотерму	11,30 – 11,45
II-35. Б. АДНАЂЕВИЋ и Р. ДИМИТРИЈЕВИЋ: Метода за одређивање специфичне запремине и површине зеолита: Na – А дехидратисани зеолит	11,45 – 12,00
II-36. В. ДОНДУР и Д. ВУЧЕЛИЋ: Испитивање сложености интеракције у међуфазној граници методом термодесорпције	12,00 – 12,15
II-37. Ј. Г. ФРОЛОВ, С. К. МИЛОЊИЋ и В. Ј. РАЗИН: Испитивање адсорпционих особина колоидног SiO_2 I. Адсорпција алкалних и земноалкалних катјона	12,15 – 12,30
II-38. Н. ПЕТРАНОВИЋ, У. МИОЧ и С. БОЈОВИЋ: Вода и ОН-групе у инклузионим комплексима зеолита А	12,30 – 12,45
II-39. У. МИОЧ, Н. ПЕТРАНОВИЋ и Ј. МУКАЕТОВСКИ: Разлагање амина на површини зеолита 3А	12,45 – 13,00
II-40. М. ЈАНИЋ и В. ВАНЂЕЛ: Флокулантска активност јонена	13,00 – 13,15

III. ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

Понедељак

16. јануар

Поподневни састанак

Сала 6

Председавајући: М. Шушић

Секретар: С. Зецвић

III-1. Н. ЈУРАНИЋ, Д. ВУЧЕЛИЋ и Д. КАРАУШИЋ: Зависност електричне проводљивости граничног слоја сорбент-сорбат од времена након почетка сорпције	15,00 – 15,15
III-2. Б. ЈАНКОВИЋ и Д. ВУЧЕЛИЋ: Зависност електричне проводљивости зеолита, са двовалентним катјонима од степена јонске измене	15,15 – 15,30
III-3. М. В. ШУШИЋ, Н. А. ПЕТРАНОВИЋ, М. М. РИСТИЋ и В. Ј. ПЕТРОВИЋ: Електрична проводљивост синтерованих синтетичких зеолита	15,30 – 15,45
III-4. М. В. ШУШИЋ и Н. А. ПЕТРАНОВИЋ: Електрохемијско понашање неких облика синтетичких зеолита	15,45 – 16,00

- III-5. М. В. ШУШИЋ и С. В. МЕНТУС: Утицај влажности на електричну проводљивост система AlBr_3 -етилбензол 16,00–16,15
- III-6. Р. Т. АТАНАСОСКИ, Н. Н. LAW и С. W. TOBIAS: Електрохемијско понашање воде у пропиленкарбонатним растворима 16,15–16,30
- III-7. М. В. ШУШИЋ и С. В. МЕНТУС: Капацитет кондензатора на бази KAg_4J_5 16,30–16,45
- III-8. С. В. МЕНТУС и М. В. ШУШИЋ: Електрична проводљивост система растопљених соли HgBr_2 – BiBr_3 и BiBr_3 – CdBr_2 16,45–17,00
- III-9. С. СУЖЊЕВИЋ, М. В. ШУШИЋ и М. ЕРЦЕГ: Капацитет двоструког електричног слоја живе у присуству етилендитиодисирћетне киселине 17,00–17,15
- III-10. С. АНИЋ: Weibull-ова расподела у анализи хронопотенциограма 17,15–17,30

Уторак

17. јануар

Преподневни састанак

Сала 6

Председавајући: С. Ђорђевић

Секретар: М. Спасојевић

- III-11. С. АНИЋ и М. В. ШУШИЋ: Анализа хронопотенциограма Cd(II) и Pb(II) у LiNO_3 – KNO_3 еутектикуму у присуству комплексона при меном Weibull-ове расподеле 9,00–9,15
- III-12. Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, Д. МАРКОВИЋ и Н. ВУКЕЛИЋ: Поларографско испитивање система сумпорна киселина-хидрохинон-окси јони 9,15–9,30
- III-13. А. ТОШИЋ, Д. СУЖЊЕВИЋ и М. В. ШУШИЋ: Испитивање редокс система са тиогликолом киселином цикличном волтаметријом и хроноамперометријом 9,30–9,45
- III-14. М. ЕРЦЕГ, Д. СУЖЊЕВИЋ и М. В. ШУШИЋ: Испитивање понашања тиогликолне киселине поларографијом са неизменичном струјом на КЖЕ 9,45–10,00
- III-15. Р. АЦИЋ, А. ТРИПКОВИЋ, М. СПАСОЈЕВИЋ и А. ДЕСПИЋ: Каталитички ефекти адатома калаја на електрохемијску оксидацију мравље киселине на платини, родијуму и паладијуму 10,00–10,15
- III-16. Р. АЦИЋ, М. ХОФМАН, Д. ДРАЖИЋ и А. ДЕСПИЋ: Оксидација формијата на платини у неутралној и алкалној средини и ефекти адсорбованих честица 10,15–10,30
- III-17. М. Д. МАКСИМОВИЋ, К. И. ПОПОВ, Љ. Ј. ЈОВИЋ и М. Г. ПАВЛОВИЋ: Промена пренапетости при дифузионо контролисаном галваностатском таложењу бакра 10,30–10,45
- III-18. К. И. ПОПОВ, М. Г. ПАВЛОВИЋ, М. Д. МАКСИМОВИЋ, С. С. КРСТАЈИЋ: Неки аспекти електрохемијског добијања бакарног праха 10,45–11,00

- III-19. С. ЂОРЂЕВИЋ, Г. ДУНКИЋ и Д. КРСТИЋ: Упоредно испитивање заштитних особина превлака легуре калај-никал и хрома 11,30 – 11,45
- III-20. З. КОСТИЋ, Б. ПЕРОВИЋ и Н. ПАВЛОВИЋ: Примена електрохемијског издвајања метала на анодно оксидованом алуминијуму за израду фоторепродукција и алухромних елемената за архитектуру 11,45 – 12,00
- III-21. Б. ПЕРОВИЋ, Н. ПАВЛОВИЋ: Утицај јона натријума, калијума, магнезијума и алуминијума на електрохемијско издвајање калаја на анодно оксидованом алуминијуму 12,00 – 12,15
- III-22. Н. ПАВЛОВИЋ и Б. ПЕРОВИЋ: Квантификација електрохемијског издвајања металних јона на анодно оксидованом алуминијуму 12,15 – 12,30
- III-23. Г. ЛУКИЋ, Ђ. МИЛОСАВЉЕВИЋ и М. ВОЈНОВИЋ: Корозиона постојаност легура жива-цинк у киселим растворима 12,30 – 12,45
- III-24. М. ЧЕКЕРЕВАЦ, И. ДОРОСЛОВАЧКИ и М. ВОЈНОВИЋ: Корозија олова у киселим растворима перхлората 12,45 – 13,00
- III-25. F. SZEBENYI, M. BORBÉLY и Zs. SZÖKE: Корозионо дејство глиненних минерала на легуре гвожђа 13,00 – 13,15

IV. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

Понодељак

16. јануар

Поподневни састанак

Сала 3

Председавајући: В. Вајтанг

Секретар: Љ. Фојић

- IV-1. Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, Г. МИЛЕТИЋ и Т. ПЕЦЕВ: Одређивање микроколичина $C_2O_4^{2-}$ јона на основу његовог инхибиторског дејства на реакцију оксидације 4-амино-N, N-диетиланилинсулфата водоник-пероксидом која је катализована Fe(III) 15,30 – 14,45
- IV-2. Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, Т. ПЕЦЕВ и Г. МИЛЕТИЋ: Одређивање ултрамикрочколичина Ni(II) на основу његовог инхибиторског дејства на оксидацију натријумове соли 1,2-нафтохинон-4-сулфо киселине-(2-тио-семикарбазона) водоникпероксидом 15,45 – 16,00
- IV-3. Р. БАБИЋ, Ј. МИШОВИЋ и Т. АСТ: Одређивање ррб концентрација кадмијума методом атомске апсорпционе пламене фотометрије 16,00 – 16,15
- IV-4. М. А. СЕКНЕТА, Г. А. МИЛОВАНОВИЋ и Т. Ј. ЈАЊИЋ: Кинетичко одређивање микро-количина антибиотика из групе тетрациклина 16,15 – 16,30
- IV-5. О. ВИТОРОВИЋ и М. ПРЉАТ: Примена капљуће Рб-амалгамске електроде као индикаторске електроде за потенциометријско одређивање неких аниона 16,30 – 16,45
- IV-6. М. Н. ТУРЧИЋ, М. С. ЈОВАНОВИЋ и Н. Ј. МАРЈАНОВИЋ: Каталитичко одређивање L-аскорбинске киселине методом брзе анодне поларизације 16,45 – 17,00
- IV-7. М. С. ЈОВАНОВИЋ, Б. Д. ВУЧУРОВИЋ и Б. П. КНЕЖЕВИЋ: Одређивање анионских органских киселина методом измене у неводеним растварачима 17,00 – 17,15
- IV-8. Т. ПАСТОР, В. ВАЈГАНД, В. АНТОНИЈЕВИЋ и З. ВЕЛИЧКОВИЋ: Испитивање услова за квантитативно електрохемијско генерисање халогена у неводеним растварачима 17,15 – 17,30

Уторак

17. јануар

Преподневни састанак

Сала 3

Председавајући: *М. Јовановић*Секретар: *М. Драгојевић*

IV-9. **М. С. ЈОВАНОВИЋ** и **Ј. В. РАЈАКОВИЋ**: Примена хидра-
зин-сулфата као примарног стандарда при јодометријским одређивањима 9,00 – 9,15

IV-10. **Б. КАМБЕРИ**, **А. ИБАР**, **И. АХМЕТИ** и **О. ИБАР**: Одре-
ђивање неких ретких метала у рудама олова и цинка и у њиховим металур-
шким производима РМХК „Грепча” 9,15 – 9,30

IV-11. **М. МАРИНКОВИЋ** и **Т. АСТ**: Компаративна анализа метода
за одређивање високих концентрација олова атомском апсорпционом спек-
троскопијом 9,30 – 9,45

IV-12. **С. МИРОВСКА** и **Т. АСТ**: Одређивање цинка у штампарским
легурама атомском апсорпционом спектроскопијом 9,45 – 10,00

IV-13. **Р. КРСТУЛОВИЋ** и **Ј. ПЕРИЋ**: Брза метода одређивања
кемијског и фазног састава боксита 10,00 – 10,15

IV-14. **Ж. ЖИВАНОВ**, **З. НЕНАДОВИЋ**, **З. МИМОВИЋ**, **З. ЈО-**
ВАНОВИЋ и **Д. МИШКОВИЋ**: Утицај разблажења на одређивање ВРК₅
отпадне воде рафинерије нафте 10,15 – 10,30

IV-15. **З. Б. ВУКМИРОВИЋ** и **Ј. М. СТАНОЈЕВИЋ**: Континуално
мерење гасовитих сумпорових једињења у атмосфери 10,30 – 10,45

IV-16. **В. ВУЈЧИЋ**, **Н. АНАСТАСИЈЕВИЋ** и **Н. КРСТАЈИЋ**:
Бакар јодид као индикатор живе у ваздуху 10,45 – 11,00

О д м о р 11,00 – 11,30

IV-17. **В. ВУЈЧИЋ**, **Н. КРСТАЈИЋ** и **Н. АНАСТАСИЈЕВИЋ**:
Семиквантитативна детекција живине паре у атмосфери 11,30 – 11,45

IV-18. **С. ТУРИНА** и **А. БЕЛИ**: Могућност примене танкослојне
хроматографије за одређивање састава полиамида 11,45 – 12,00

V. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

Уторак

17. јануар

Преподневни састанак

Сала 5

Председавајући: *М. Бојосављевић*Секретар: *Ж. Грбавчић*

V-1. **А. ЦИНГАРА**: Динамичка сличност вишестепених процеса 9,00 – 9,15

- V-2. **Ј. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ**, Г. ПОПОВИЋ и Д. СИМОНОВИЋ: Примена статистичких метода планирања експеримената на испитивање дестилационих система 9,15–9,30
- V-3. А. ТОЛИЋ и С. КОЦИЋ: Примена методе адитивности ступњева на прорачун противструјних екстрактора са повратним мешањем за случај расподеле два међусобно зависна растворка 9,30–9,45
- V-4. Д. СИМОНОВИЋ и Г. ПОПОВИЋ: Избор рефлуксног односа и броја подова при дисконтинуалној ректификацији на основу дестилационог дијаграма добијеног рачунским путем 9,45–10,00
- V-5. **М. И. СОКИЋ** и З. В. ВУЈИЧИЋ: Модификација у примени термичке методе за одређивање граничне површине у хетерогеном систему течност-течност 10,00–10,15
- V-6. **С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ** и А. ЧОЛИЋ: Нов феномен преноса масе при капљању 10,15–10,30
- V-7. В. МИЛИЋЕВИЋ, М. МАЛОВИЋ и Д. СКАЛА: Дисперзија течности у колони са пуњењем-одређивање параметара модела са унифицираним застојним зонама 10,30–10,45
- V-8. **Д. В. ВУКОВИЋ**, С. В. АЛИЋ, С. В. ВЛАЈЧИЋ и М. С. ИВАШТАНИН: Ефикасност колекције вентури скрубера са самоусисавањем и самораспршивањем 10,45–11,00
- О д м о р 11,00–11,30
- V-9. А. Ш. ТОЛИЋ, Д. Љ. ПЕТРОВИЋ, М. Н. СОВИЉ: Испитивање преноса масе у систему вретенски дестилат-фурфурол на екстрактору типа мешач-одвајач 11,30–11,45
- V-10. Д. Б. БУКУР: Анализа расподеле протока гаса и површина појединих фаза код неких модела за хемијске реакторе са флуидизованим слојем катализатора 11,45–12,00
- V-11. **Д. Б. БУКУР** и С. ЈОВАНОВИЋ: Мултиплицитет стационарних стања у реакторима са флуидизованим слојем катализатора 12,00–12,15
- V-12. **Д. В. ВУКОВИЋ** и Д. М. ЈАУКОВИЋ: Фонтански слој са четвртастом млазницом 12,15–12,30
- V-13. **В. ВАЛЕНТ**, Б. ЂОРЂЕВИЋ, М. МРЧАРИЦА и Д. ГРОЗДАНИЋ: Примена једначина за напон паре на метил- и стил-монохалогениде алкана у опсегу притисака $0 < p < p_c$ 12,30–12,45
- V-14. Н. М. ДАЦИ: Десулфуризација угља хемијском оксидацијом 12,45–13,00

Среда

18. јануар

Преподневни састанак

Сала 5

Председавајући: М. Митровић

Секретар: Д. Вуличевић

- V-15. Д. СИМОНОВИЋ, Д. ЂОКИЋ, РАДОШЕВИЋ и И. ЈАНКОВИЋ: Побољшање апсорпције флуорних гасова у фабрикама вештачких ђубрива хемијске индустрије „Зорка” – Шабац 9,00–9,15
- V-16. Ж. ГРЂАВЧИЋ и Т. СТЕПАНОВИЋ: Апсорпција гасова у производњи комплексних ђубрива 9,15–9,30
- V-17. Г. ВУЂАК-НОВАКОВИЋ и Д. АРСЕНОВИЋ: Апсорпција флуорних гасова у погону суперфосфата ХИ „Зорка” – Шабац 9,30–9,45
- V-18. Ц. ХАЦИСМАЈЛОВИЋ и Ј. БОГУНОВИЋ: Апсорпција флуора у реакционој секцији погона фосфорне киселине хемијске индустрије „Зорка” – Шабац 9,45–10,00

VI. ХЕМИЈА КОМПЛЕКСА

Среда

18. јануар

Преподневни састанак

Сала 7

Председавајући: М. Ђелай

Секретар: Д. Полеши

- VI-1. Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, Д. РАДАНОВИЋ и С. ГРУЈИЋ: Испитивање комплекса хрома(III) и етилендиамин-N,N'-дисирћетне киселине 9,00–9,15
- VI-2. Д. Ј. РАДАНОВИЋ, Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и С. ГРУЈИЋ: Синтеза и карактерисање хром(III) комплекса етилен-диамин-N,N'-дисирћетне киселине 9,15–9,30
- VI-3. Д. Ј. РАДАНОВИЋ, М. И. ЂУРАН и В. Е. DOUGLAS: Конфигурација неких родијум(III) комплекса који садрже лиганде EDTA типа 9,30–9,45
- VI-4. С. Р. НИКЕТИЋ: Конформације координованих аминокиселина: β -аланинато кобалт(III) комплекси 9,45–10,00
- VI-5. Н. М. КОСТИЋ и С. Р. НИКЕТИЋ: C–13 NMR спектри трис(амино-ацидато)-кобалт(III) комплекса са глицином и β -аланином 10,00–10,15
- VI-6. Н. ЈУРАНИЋ, М. Б. ЂЕЛАП, Д. ВУЧЕЛИЋ, М. Ј. МАЛНИНАР и П. Н. РАДИВОЈША: Интерпретација ^{59}Co хемијских помака у pmr спектрима Co(III)-комплекса ниске симетрије лигандног поља 10,15–10,30
- VI-7. В. ЛЕОВАЦ и В. ЦАНИЋ: Синтеза и испитивање комплексних једињења Co(III), Fe(III) и Ni(II) са s-метилтиосемикарбазоном салицилалдехида 10,30–10,45
- VI-8. В. ЛЕОВАЦ: Комплексна једињења Cu(II) и Ni(II) са s-метилтиосемикарбазоном 8-хинолиналдехида 10,45–11,00

О д м о р

11,00–11,30

- VI-9. Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Ф. БАЈРАКТАРИ: Испитивање комплекса метала и пирогалолола у концентрованим растворима сумпорне киселине 11,30–11,45
- VI-10. М. ПАВЛОВИЋ, П. ПРЕМОВИЋ: Електроноспинска резонанциона изучавања и електронска структура ванадил холестерол комплекса 11,45–12,00
- VI-11. П. И. ПРЕМОВИЋ: g-Вредности тригонално изобличених октаедарских титан(III) једињења: титан(III)-ацетилацетонат 12,00–12,15
- VI-12. Ј. М. ПЕРОВИЋ и П. И. ПРЕМОВИЋ: Електроно спинска резонанција и остале студије уљаних покриљаца из Алексинца 12,15–12,30
- VI-13. Н. Б. МИЛИЋ и Т. ШУРАЊИ: Хидролиза јона урана(VI) у натријум нитратној средини 12,30–12,45
- VI-14. Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, М. ТОМИЋ и Д. МАРКОВИЋ: Испитивање комплекса урана и резорцина у концентрованим растворима сумпорне киселине 12,45–13,00
- VI-15. И. ЖИВАДИНОВИЋ, В. РАДАК и Т. ЋЕРАНИЋ: Положаји измењених катјона у зеолиту NaY 13,00–13,15
- VI-16. В. ЛЕОВАЦ, М. БАБИН и В. ЦАНИЋ: Координациона једињења Ni(II) са S-метилтиосемикарбазидом 13,15–13,30

**ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ
О МЕТАЛУРГИЈИ**

ИЗВОДИ РАДОВА

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

I. МИКРОСТРУКТУРА И ЧВРСТОЋА МЕТАЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

E. HORNBOGEN

Институт за материјале Рурској универзитету у Бохуму, С. Р. Немачка

Граница развлачења металних материјала карактерише њихов отпор деформацији. Ово се може добро објаснити преко теорије дислокација. Такво знање може се применити за развој легура велике чврстоће. То није случај са другом особина дефинисаном термином чврстоћа: отпор према настанку лома. Ова особина објашњава деформационе процесе који настају при лому а одређена је микроструктуром. Следећи феномени и њихове комбинације се морају размотрити:

1. Нехомогеност клизања у кристалима,
2. Нехомогеност пластичне деформације на границама зрна,
3. Мартензитне трансформације током деформације,
4. Издвајање некохерентних међуповршина између тврдих честица и дуктилне матрице,
5. Разарања транскристална, по границама зрна и границама фаза.

Са неколико појединачних механизма биће демонстрирано како се могу дефинисати квантитативне корелације из микроструктуре и критичних (отпорност на лом) и суб-критичних (замор) појава пукотина. Из овог могу се дефинисати принципи оптимизације структуре у односу на модел настанка пукотине. Најзад, међусобна зависност границе развлачења и отпора према настанку пукотина обрађена је јер у металним материјалима оптимум обе особине даје најбоље карактеристике. Такође ће бити продискутовано које су данашње могућности за дефинисање оптималне микроструктуре у ове сврхе.

II. ПЛАСТИЧНА ПЕРЕРАДА МЕТАЛА

П. М. ПОЛУХИН

Московски институт челика и леђура, Капедра пластичне деформације челика и леђура

(Синопис није достављен)

III. МЕТАЛНЕ ПРЕВЛАКЕ НА ОДЛИВЦИМА

W. SAKWA

Пољска Политехника, Гливице, Пољска

У раду су обрађене различите методе nanoшења превлака на одливцима. Обрађене су нове технологије ових поступака и дат је преглед примене тих одливака у индустрији.

IV. САВРЕМЕНЕ ТЕНДЕНЦИЈЕ РАЗВОЈА ПРОИЗВОДЊЕ ЧЕЛИКА

Н. ГАКОВИЋ и С. ЧАВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Стање производње гвожђа и челика у свету. Основни начини производње челика у односу на полазне материјале и типови железара. Потрошња енергије при производњи челика. Железне руде. Савремена производња гвожђа и њен развој. Директна редукација. Перспективе примене нуклеарне енергије. Производња челика по процесима. Кисеонички конверторски поступци и њихове варијанте. Израда челика дувањем кисеоника кроз дно конвертора. Производња челика у електролучним пећима. Ванпећна металургија. Специјални поступци израде челика. Континуирани процеси рафинације челика. Континуирано ливење челика.

V. НОВИ ПРОЦЕСИ У МЕТАЛУРГИЈИ ТЕШКИХ ОБОЈЕНИХ МЕТАЛА

М. СПАСИЋ, Д. ВУЧУРОВИЋ и Ч. КНЕЖЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У новије време су се у металургији тешких обојених метала појавили нови процеси који ће имати знатан утицај на њен даљи завитак. Примена ваздуха обогаћеног са кисеоником и техничког кисеоника користи се за интензификацију низа процеса у металургији бакра, олова, цинка и никла. Посебну пажњу привукли су процеси континуалног добијања бакра — Noranda, Mitsubishi, Worga и др.; процес директног добијања олова и цинка — KIV-SET-CS; процес солвент екстракције бакра из раствора; jagazit процес у металургији цинка и други.

НАУЧНА САОПШТЕЊА

СЕКЦИЈА I. ЕКСТРАКТИВНА МЕТАЛУРГИЈА ОБОЈЕНИХ МЕТАЛА

М-I-1. ТРЕНД РАЗВОЈА ОБОЈЕНЕ МЕТАЛУРГИЈЕ У СВЕТУ И КОД НАС.

А. ПАУЛИН

VTO Montanistika, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani

По налазиштима обојених метала је наша земља међу најбогатијим подручјима у Европи. Од праисторијског човека кроз средњи век до данас може се следити развој металургије. Све сиромашније примарне сировине, недовољне залихе сировина и енергије, оштри прописи и закони о заштити човекове околине утичу данас на даљи развој обојене екстрактивне металургије што има за последицу побољшану технологију постојећих и развој нових процеса. При прегледу развоја технологије у нашој обојеној металургији види се да и наша земља следи светском развоју. Само трансфер стране технологије, већ само полазну тачку, да са потпуним усвајањем технологије, сопственим знањем и сопственим иновацијама стално побољшавамо ту технологију. Прегледа производње обојених метала и инвестиције у обојену металургију у свету и код нас указују на сталан пораст ове производне гране. Значај југословенске обојене металургије се креће око 1,4% у светском мерилу и око 6,2% у европском мерилу, док су предвиђене инвестиције 2,8% предвиђених светских инвестиција.

М-I-2. НОВА ТЕХНОЛОГИЈА И ПОСТРОЈЕЊА ЗА ПРОИЗВОДЊУ ОЛОВА

М. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Савремени захтеви већег уважавања рационалног коришћења сировина и енергије, а посебно заштите човекове радне и околне средине подстакли су истраживачки рад у изналажењу нове технологије производње олова из примарних сировина — руде и концентрата. Садашња производња примарног олова заснива се углавном на стандардном двостепеном технолошком процесу: оксидационом пржењу концентрата на агломерационој машини и редуционом топљењу агломерата у шахтној пећи. Овај технолошки поступак карактерише велика количина оловног и инертног (јаловог) материјала у рецикулацији,

процесних гасова са оловном прашином и сложеност постројења, релативно великих димензија. То чини процес мање економичним. Директно топљење концентрата пружа могућност добијања примарног олова у једноступеном технолошком поступку, боље коришћење топлоте егзотермних реакција (термичка аутогеност процеса), потпуније издвајање корисне минералне супстанце, бољу конструкцију постројења, чистију радну и околну атмосферу. Истраживања су усмерена на изналажење најбољих техничких решења конструкције уређаја за ту сврху. Нека од ових истраживања доведена су до могућности индустријске примене, а друга су на добром путу да то исто постигну. Овде су изнете њихове технолошке и техничке карактеристике.

М-1-3. ОДЦИНКАВАЊЕ ОЛОВА У FLUO LIQUID РЕАКТОРУ И ПРЕРАДА ДОБИВЕНИХ ОКСИДА

Л. ШАЉИЋ

РМХК „Трейча”, Звечан

Испитивања су показала да је могуће врло ефикасно вршити одцинковање олова после одсребравања у fluo-liquid реактору. Брзина процеса може се по жељи подешавати количином ваздуха. Оптимални услови (температура) су 450—480°C. Добивене оксиде је могуће ефикасно прерадити лужењем. Најбоље излуживање цинка се постиже ако се одмах (одједном) дода сва количина оксида који треба лужити. Узимајући у обзир чињеницу да су опити вршени у полуиндустријском обиму и добивени резултати могу бити са сигурношћу коришћени за пројектовање индустријске инсталације.

М-1-4. ЧИШЋЕЊЕ ГАСОВА У ТОПИОНИЦАМА ОЛОВА И ЦИНКА

Б. ВАСИЉЕВИЋ

РМХК „Трейча”, Звечан

Постојећи ниво технике и опреме за филтрацију отпадних гасова у топионицама олова и цинка у нашој земљи је добар, али одржавање постројења понекад није задовољавајуће. Главна потешкоћа да се постигну услови рада које прописује закон је велика цена филтрационе опреме, ако се жели постићи високо искоришћење (изнад 99,5%). Као отворен проблем могу се посматрати гасови високе пећи са ниским садржајем SO₂, CO и др. субмикронских отровних компонента, који не могу потпуно да се одстране са постојећим уређајима. Слично је стање са неким вентилационим гасовима пржионица за агломерацију оловних и цинк топионица. Економски разлози захтевају истраживања филтрације на високим температурама да би се избегли скупи системи за хлађење и да се користи њихова постојећа енергија.

М-І-5. АКТИВИТЕТИ FeO и ZnO У ТЕЧНИМ ТРОСКАМА КОЈЕ САДРЖЕ FeO, CaO, SiO₂, ZnO и Al₂O₃ НА 1250°C

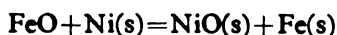
Н. ФИЛИПОВСКА и Н. В. BELL

Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје и Strathclyde University, Глазгов

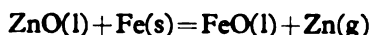
Вршена су експериментална испитивања активитета FeO и ZnO у течним троскама, које садрже CaO, SiO₂FeO, ZnO и Al₂O₃ на 1250°C. Примењена је техника чврстог електролита за мерење е. м. с. ћелије следећег типа:



Е. м. с. ћелије даје могућност одређивања активитета FeO преко реакције ћелије:



Притисак цинка у ћелији је мерен анализирајући садржину цинка у сребру. Активитет ZnO се добија из реакције:



Активитет цинка у течном сребру је, такође, био одређен у посебним истраживањима, користећи изопијестичку технику. Резултати показују да коефицијенти активитета FeO и ZnO су у порасту са повећањем односа CaO/SiO₂ у троскама, као и са повећањем садржаја Al₂O₃. Однос $\gamma \text{ZnO}/\gamma \text{FeO}$ расте са повећањем CaO/SiO₂ односа. Активитети FeO и ZnO су одређивани у већем броју троски у циљу налажења једноставних релација између активитета и састава. У том смислу показало се могућим да се активитети FeO и ZnO прорачунавају применом постулата за регуларне растворе на оба система.

М-І-6. МЕРЕЊА АКТИВИТЕТА У ТЕЧНИМ СРЕБРО-ЦИНК ЛЕГУРАМА

Н. ФИЛИПОВСКА и Н. В. BELL

Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје и Strathclyde University, Глазгов

У скорашњим испитивањима течних троски, које садрже ZnO, коришћене су Ag—Zn легуре и будући да вредности активитета цинка у овим легурама на температурама изнад 1000°C нису познате, вршена су мерења за њихово одређивање. Изабрана је изопијестичка метода за вршење ових мерења у којој је одржаван константан напон паре цинка изнад легура постављених у температурном градијенту. У овом раду, као извор са сталним напоном паре, коришћена је легура сребра и цинка радије него чист цинк, који има велики напон паре на експерименталним температурама, као и због тога што се одређују активитети цинка за релативно ниске концентрације овог метала у легурама. Да би се екстраполирали добијени подаци са других температура на заједничку температуру (1380 K) учињена је претпоставка да је RTln γ константа. Којефицијент активитета цинка при безграничном разблажењу (γ°) је 0,21. Из добијених вредности за активитет цинка и сребра деривирани су вредности за парцијалне моларне слободне енергије цинка и сребра и

интегралне слободне енергије раствора и удоређене са Hultgren-овим подацима за 1023 К. Уз преглед података у дијаграм сугерира да је претпоставка за регуларни раствр при екстраполацији наших података, у малом температурном распону, оправдана.

М-1-7. ПРЕЧИШЋАВАЊЕ РАСТВОРА ЦИНК-СУЛФАТА ОД ПОВЕЋАНИХ КОНЦЕНТРАЦИЈА КОБАЛТА

Д. СИНАДИНОВИЋ, Р. ВРАЧАР и И. ИЛИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

У раду су изнети резултати испитивања пречишћавања раствора цинк-сулфата од повећаних количина кобалта. Испитивања су вршена са повратним раствором електролизе кадмијума. Испитиване су методе таложења кобалта цинк прахом уз додатак активатора у једном и више степена, и метода таложења кобалта калијуметилксантогенатом. Резултати испитивања су показали да се методом таложења цинк-прахом и при пречишћавању у више степена не добијају раствори са задовољавајућом концентрацијом кобалта. Метода таложења калијуметилксантогенатом дала је боље ефекте, али се ни применом ове методе не добијају раствори са задовољавајућом крајњом концентрацијом кобалта. Испитивања комбинованог вишестепеног пречишћавања таложењем са цинк прахом и калијуметилксантогенатом показују да се добијају раствори са минималном тј. задовољавајућом концентрацијом кобалта.

М-1-8. НЕКИ АСПЕКТИ МИКРОБИОЛОШКОГ ЛУЖЕЊА ЈАЛОВИНЕ РУДА БАКРА

Ј. И. ВУЧЕТИЋ, М. М. ВРВИЋ и Б. М. ВУЈОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

У процесу лужења у колонама у проточном режиму праћена је динамика оксидације сулфидних минерала бакра у јаловини са Високог Планира у Бору. Експеримент је рађен у три паралелне варијанте за време од око 45 дана. Као основни раствор за лужење примењена је подлога 9К без феро-сулфата, припремана водоводском водом (рН око 2,5). Контролна проба лужена је у стерилним условима само са основним раствором. У другој и трећој варијанти лужења, основном раствору додавана је биомаса (*Thiobacillus ferrooxidans*) у концентрацији 10^5 — 10^6 ћелија/ml, а у трећој је вршена и аерација (1 запремина/тежина/мин). Кумулативно излужени бакар у апсолутним процентима укупног бакра у јаловини респективно износи: 4,64; 9,86 и 10,73, а међусобни однос излуженог бакра је: 2,1; 2,3 и 1,1.

М-1-9. ОКСИДИРАЈУЋЕ ПРЖЕЊЕ БАКАРНОГ КАМЕНА ТОПИОНИЦЕ ОЛОВА „ТРЕПЧА” У ЦИЉУ ХИДРОМЕТАЛУРШКЕ ПРЕРАДЕ

Р. ВРАЧАР и Д. СИНАДИНОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

У циљу хидрометалуршке прераде бакарног каменца топионице олова „Трепча”, испитивани су процеси његовог оксидирајућег пржења и лужења добијеног прженца. Одређење су оптималне вредности параметара пржења: 550°C, 1–2 часа и 5% SO₂ у количини ваздуха од 6 х екв/часу и параметара лужења: Т : Ч = 5 : 1 – 7,5 : 1, 30 минута и 0,6 х екв. количина H₂SO₄ у 1 лит. раствора, рачунато у односу на бакар. При наведеним вредностима из каменца са 41,04% Cu, 18,20% Pb, 2,23% As; 1,18% Sb и 20,10% S, могуће је превести у раствор 96,8–98,4% Cu и добити чврст остатак лужења прженца са 55–60% Pb.

М-1-10. КИНЕТИКА ХЛОРОВАЊА БАКАРОКСИДА СА ГАСОВИТИМ ХЛОРОМ

Б. ДАЧИЋ, И. ИЛИЋ и М. АНТИЋ

Рударско-металушки факултет, Бор и Технолошко-металушки факултет, Београд

Испитивана је кинетика хлоровања CuO са гасовитим хлором у температурном интервалу 350–450°C. Испитивања су извођена на дисперзном узорку и са пластилама. Одређена је енергија активације и дефинисане брзине процеса хлоровања у испитиваном температурном интервалу. На тај начин, утврђени су стадијуми који лимитирају укупну брзину процеса.

М-1-11. КИНЕТИКА ОКСИДАЦИЈЕ ПРИРОДНОГ МИНЕРАЛА ХАЛКОЗИНА

М. АНТИЋ

Рударско-металушки факултет, Бор

Аутор је при изучавању кинетике оксидације Cu₂S применио експоненцијалну једначину типа:

$$\alpha = \alpha_{\infty} [1 - \exp(-K t^n)]$$

Кинетички параметри α_{∞} , K и n добро карактеришу развој реакције у температурском интервалу 400–700°C и квантитативно указују на промену сложеног механизма и хемизма оксидације минерала халкозина. Појава негативне енергије активације је карактеристика оксидације минерала халкозина.

М-1-12. КИНЕТИКА ЛУЖЕЊА СУЛФИДНОГ БАКАРНОГ КОНЦЕНТРАТА РАСТВОРОМ ФЕРИХЛОРИДА НА ПОВИШЕНИМ ТЕМПЕРАТУРАМА

Р. ВРАЧАР, Д. ВУЧУРОВИЋ и Н. НАЧЕВСКИ

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Технолошко-металуршки факултет, Скопје

У раду су изложени резултат испитивања процеса лужења сулфидног бакарног концентрата раствором ферихлорида у температурском интервалу од 25 до 90°C. Кинетичке законитости и други показатељи процеса испитивани су праћењем количине бакра и гезеа у раствору после лужења и количине елементарног сумпора у талогу. Одређени су: ред реакције, Аренијусова једначина угицаја температуре на брзину, енергија активације и дата оцена механизма процеса лужења бакра.

М-1-13. ДОМАЋЕ ПОЛИМЕТАЛИЧНЕ РУДЕ И СТЕПЕН ЊИХОВОГ КОРИШЋЕЊА

Б. БУРКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Основне карактеристике домаћих руда обојених метала, са аспекта полиметаличности. Карактеристике домаћих олово-цинкових руда и њихових концентрата. Понашање пратећих компонената у оловним и цинковим концентратима при њиховој металуршкој преради. Карактеристике домаћих бакарних руда и концентрата. Понашање пратећих компонената у домаћим бакарним концентратима при њиховој металуршкој преради. Основне особине домаћих полиметаличних антимонових сировина и проблеми њихове металуршке прераде. Даљи правци развоја у металуршкој преради полиметаличних сировина.

М-1-14. ПОЛИМЕТАЛИЧНЕ СИРОВИНЕ И ПРОБЛЕМИ ЊИХОВЕ МЕТАЛУРШКЕ ПРАРАДЕ

Б. БУРКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Појам полиметаличних руда и концентрата, Структура вредности полиметаличних руда и концентрата. Расподела вредности компонената полиметаличних руда при њиховом обогаћивању. Појава металуршких међупродуката и отпадних продуката при преради полиметаличних сировина по уобичајеним поступцима; њихов састав и структура. Металуршки поступци који се већ индустријски примењују или испитују за металуршку прераду полиметаличних сировина — пирометалуршки, хидрометалуршки, комбиновани. Проблеми комплексног коришћења минералне супстанце из полиметаличних сировина.

М-1-15. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ИСТРАЖИВАЊА МОГУЋНОСТИ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ НИКЛА ИЗ НИКЛОНОСНИХ РУДА СЕГРЕГАЦИОНИМ ПРОЦЕСОМ

Д. ВУЧУРОВИЋ и И. ИЛИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивања могућности концентрације никла процесима сегрегација — флотација извођена је са рудом локалитета „Голеш“, „Чикатово“, Косово и „Липовац“, Шумадија. Узорак руде „Голеш“ садржао је: 1,26% Ni, 13,22% Fe, 56,63% SiO₂, 2,5% Al₂O₃, 1,74% Cr₂O₃, 5,26% MgO, 0,25% CaO и 0,04% Co. Узорци руде „Липовац“ имају различит садржај никла. Испитивани су узорци са 0,732% Ni, 0,8r Ni, 0,823 и 1,08% Ni. Испитиван је већи број параметара процеса сегрегације: температуре 950°C, време 30—150 мин, количина реагенса: CaCl₂ · 2H₂O, угаљ итд. при константним условима флотације.

М-1-16. ДОБИЈАЊЕ ПРАХА НИКЛА ПОСТУПКОМ ВОДОНИЧНЕ РЕДУКЦИЈЕ ИЗ АМОНИЈУМ КАРБОНАТНОГ СИСТЕМА

Д. БУРКОВИЋ и Љ. ЦВИЈОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Физичке обобине металних прахова, а специјално праха никла који се користи за високо порозна тела, су од посебне важности. Прах никла мале насипне густине може бити добијен поред карбонилног и поступком водоничне редукције из амонијум-карбонатног система. Нашим испитивањима смо показали да састав шарже за редукцију — концентрација никла у суспензији и у раствору као и NH₃/Ni моларни однос — имају највећи утицај на особине никловог праха. Варирањем састава шарже за редукцију могу бити добијени прахови никла са веома широким дијапазоном физичких особина, а нарочито степеном агломерације честица праха.

М-1-17. ПРИМЕНА СОЛВЕНТ ЕКСТРАКЦИЈЕ У ХИДРОМЕТАЛУРГИЈИ ОБОЈЕНИХ И РЕТКИХ МЕТАЛА

Б. БУРКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

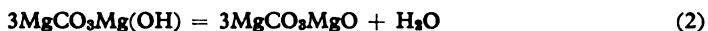
Екстракција органским растварачима налази све ширу примену у хидрометалургији обојених и ретких метала. Досада је најширу индустријску примену нашла у металургији урана, и то како у фази обогаћивања раствора, тако и у фази пречишћавања техничких уранових соли. Релативно широку индустријску примену солвент екстракција има и у металургији других ретких метала: ниобијума и тантала, цирконијума и хафнијума, ванадијума, индијума, галијума и галијума. Што се тиче обојених метала најзначајнија индустријска примена је у металургији бакра, а затим никла и кобалта, а само у малој мери и у металургији алуминијума и магнезијума. У раду су посебно изложени нови правци развоја екстракционих процеса.

М-І-18. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА БАЗНОГ КАРБОНАТА МАГНЕЗИЈУМА

Ж. Д. ЖИВКОВИЋ и Б. ДОБОВИШЕК

Рударско-металушки факултет у Бору и ФНТ-Мониторингска, Универзитет у Љубљани

У овом раду презентирају се резултати истраживања кинетике и механизма процеса присутних у току термичког разлагања базног карбоната магнезијума уз коришћење неизотермалних ТГ и ДТА методика експерименталног истраживања. Утврђено је, да се процес одвија по следећем механизму:



За процесе (1); (2) и (3) ТГ методиком одређене су следеће вредности за енергију активације: за $T < 513 \text{ K}$ 34,295 kJ/mol а за $T > 513 \text{ K}$ 116,031 kJ/mol; 252,633 kJ/mol и 294,346 kJ/mol, респективно, а ДТА методиком 119,213 kJ/mol; 240,707 kJ/mol и 302,212 kJ/mol, респективно.

М-І-19. КИНЕТИЧКИ МОДЕЛИ ЕКСПОНЕНЦИЈАЛНОГ ТИПА

М. АНТИЋ и М. СПАСИЋ

Рударско-металушки факултет, Бор и Технолошко-металушки факултет, Београд

Из групе експоненцијалних кинетичких модела издвојене су једначине Антић — Казеев и једначина Казеев — Ерофеев, погодне за описивање кинетике топохемијских реакција. Оне су искоришћене за свеобухватну анализу кинетичких параметара α_∞ , K и n . Посебна пажња је посвећена кинетичком параметру n .

М-І-20. КИНЕТИЧКИ МОДЕЛ АНТИЋ-СПАСИЋ У СВЕТУ ПОСТОЈЕЋИХ МОДЕЛА ЗА ОПИСИВАЊЕ ТОКА ХЕТЕРОГЕНИХ ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА

М. АНТИЋ и М. СПАСИЋ

Рударско-металушки факултет, Бор и Технолошко-металушки факултет, Београд

Критеријум Ростовцева, $S = R \sqrt{K/De}$, физички је осмишљен и повезан са развојем топохемијских реакција и процеса. Аутори уводе критеријум у низ једначина које добро описују развој хетерогених реакција у прелазној области. Овај критеријум фигурира и у једначини Антић-Спасић. Анализа бројних једначина са гледишта кретања критеријума S је лакша и кинетички повољнија. Из датих једначина, коришћењем физичке природе S , могу се добити познате једначине за описивање хетерогених реакција у кинетичкој и микродифузионој области.

М-І-21. КРИТИЧКИ ОСВРТ НА ПРИМЕНУ КОНСТАНТЕ САКОВИЧА ЗА ИЗРАЧУНАВАЊЕ ЕНЕРГИЈЕ АКТИВАЦИЈЕ

М. АНТИЋ, М. СПАСИЋ, Б. ДАЧИЋ и Н. ЦОЛОВИЋ

Рударско-металуршки факултет, Бор и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Дуализам који постоји у пракси примене једначине Саковича, за израчунавање енергије активације процеса, као и нека сопствена истраживања аутора, су основни разлог за критичко разматрање праксе примене израза $K_{\text{сак}} = nK^{1/n}$. Теоријска разматрања о неадекватној пракси примене споменуте једначине поткрепљена су сопственим кинетичким анализама појединих хетерогених процеса.

М-І-22. СТАЦИОНАРНЕ ТАЧКЕ У КИНЕТИЧКОЈ ТЕОРИЈИ

М. АНТИЋ

Рударско-металуршки факултет, Бор

Појава самоубрзања је карактеристика не само топохемијских, већ и ширег круга хетерогених, хомогених и других реакција и процеса. Убрзање је повезано са појавом стационарне тачке, која је овим радом математички и физичко-хемијски издефинисана. Вредност функције стационарне тачке је повезана са температуром и може се дати изразом који је сличан Arrhenius-овом закону:

$$d(\ln P_t)/dT = -E/RT^2 \quad (1)$$

$$P_t = P_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

Једначине 1. и 2. представљају општу законитост и важе како за хомогене, тако исто и за хетерогене хемијске реакције као и за ширу групу релаксационих процеса. Изрази 1. и 2. могу се искористити за одређивање енергије активације како и области изотермске, тако исто и у области неизотермске кинетике.

М-І-23. КОРИШЋЕЊЕ СТАЦИОНАРНЕ ТАЧКЕ ТОПОХЕМИЈСКИХ И ДРУГИХ РЕАКЦИЈА ЗА ИЗРАЧУНАВАЊЕ ЕНЕРГИЈЕ АКТИВАЦИЈЕ

М. АНТИЋ, Б. ДАЧИЋ и Н. ЦОЛОВИЋ

Рударско-металуршки факултет, Бор

Искоришћен је општи теоријски приступ стационарне тачке и дата је метода за одређивање вредности енергије активације процеса. Метода базира на општем изразу:

$$\lg P_0 = a + bE$$

Ова метода је проверена на примеру појединих топохемијских реакција као и на неким другим хетерогеним реакцијама, од значаја за одговарајуће металуршке процесе.

М-І-24. КОМПЕНЗАЦИОНИ ЕФЕКТ КОЈИ ПРОИЗИЛАЗИ ИЗ КИНЕТИЧКИХ РАДНИХ МОДЕЛА ЕКСПОНЕНЦИЈАЛНОГ ТИПА И ЊЕГОВА ПРИМЕНА КОД ТОПОХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА

М. АНТИЋ, М. СПАСИЋ, Н. ЦОЛОВИЋ и Б. ДАЧИЋ

Рударско-металуршки факултет, Бор и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Из кинетичког радног модела Казеев-Ерофеев изведен је компензациони ефекат типа:

$$\lg K = a - nb \quad (1)$$

аутори су дати компензациони ефект добили полазећи од ширег становишта постојања групе експоненцијалних кинетичких модела и то коришћењем теоријских поставки појаве стационарне тачке. Исто тако, на бази компензационог ефекта и једначине Arrhenius-а добивена је линеарна зависност кинетичког параметра n од реципрочне вредности апсолутне температуре:

$$n = a' + b'/T \quad (2)$$

Једначине 1 и 2 могу послужити за детаљну анализу кинетике топохемијских реакција у условима када се механизам реакције не мења.

М-І-25. ПОНАШАЊЕ ЦРВЕНОГ МУЉА КОМБИНАТА АЛУМИНИЈУМА У ТИТОГРАДУ ПРИ КОНВЕКТИВНОМ СУШЕЊУ ВАЗДУХОМ. I. СУШЕЊЕ ЦРВЕНОГ МУЉА У ТАНКИМ СЛОЈЕВИМА

С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, М. РАДОВАНОВИЋ, В. ВУЈОШЕВИЋ и М. ДРАКИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Комбинај алуминијума, Титоград

Црвени муљ Комбината алуминијума у Титограду, у стању у коме се одлаже на депонију, односно претходно екстрахован, излаган је у танким слојевима конвективном сушењу ваздухом различитих температура и влажности. Брзине појединих фаза сушења рачунате су преко континуално мерених промена тежине. У посебном низу експеримената црвеном муљу додавана је уситњена чврста материја и проучаван је њен утицај на карактеристике сушења и образовања коре. Продискутовани су резултати истраживања утицајни на одлагање црвеног муља и заштиту животне средине.

СЕКЦИЈА II. МЕТАЛУРГИЈА ГВОЖЂА И ЧЕЛИКА

М-II-1. ДОПРИНОС ЕМПИРИЈЕ, НАУКЕ И ИСТРАЖИВАЊА РАЗВОЈУ ПРОЦЕСА ПРОИЗВОДЊЕ ЧЕЛИКА

Р. ПАВЛОВИЋ

Željezo u sistemu našeg svijeta. Posebno značenje željeza u uspoređenju s drugim metalima. Osvrt na historijski razvoj proizvodnje željeza. Izvori energije i sirovina. Postupci dobivanja čelika i spoznaje ostvarene empirijom. Zakoni fizike, kemije i termodinamike na kojima se zasnivaju metalurški procesi. Put od rude do čelika — prikazom pojedinačnih tehnoloških koraka: redukcije, oksidacije, odfosforavanja, odsumporavanja i dezoksidacije — i njegovo usavršavanje pod utjecajem empirije, naučnih spoznaja i rezultata istraživačkog rada. Podjela postupaka proizvodnje čelika i razmatranje njihovog vijeka trajanja u zavisnosti od tehničkog napretka. Utjecaj ugljena, vodene pare, električne struje, tehničkog kisika, tehničkog vakuuma, elektronskog i plazmatskog mlaza na razvoj postupaka proizvodnje čelika. Problem zaštite okoline i njegov utjecaj na buduću primjenu pojedinih postupaka proizvodnje čelika. Prenošenje težišta metalurške obrade tekućeg čelika iz pećnih agregata u livni lonac. Doprinos nauke takvom razvoju. Izvlačenje zaključaka iz dosadašnjih iskustvenih i naučnih spoznaja u proizvodnji čelika i što se može očekivati u skorjoj budućnosti. Može li se očekivati novi postupak masovne proizvodnje čelika i u čemu bi bila njegova suština?

М-II-2. СТАЊЕ И ТЕНДЕНЦИЈЕ РАЗВОЈА ЛИВНИЧКЕ ИНДУСТРИЈЕ У ЈУГОСЛАВИЈИ

Р. ШОТРА

Ливничко-металски комбинат, Београд

Југословенска ливничка индустрија је за пет годледњих година показала значајан напредак. Дат је преглед неких истакнутијих металуршких и технолошких проблема у производњи ливених делова, нарочито са гледишта домаћих сировина које се користе у ливницама. Извршена је анализа новијих тенденција развоја технологије ливења и могућности примене новијих достигнућа у нашим условима.

М-П-4. ПРОБЛЕМАТИКА ЛИГНИТНЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ ПРИ ПРОИЗВОДЊИ ГВОЖЂА У ЕЛЕКТРОРЕДУКЦИОНИМ (ТХ) ПЕЋИМА

К. МОЈСОВ

Факултет за металургију и рударство, Скопје

У раду изнето је стање и проблеми технологије при производњи гвожђа у електроредукционим (ТХ) пећима а при коришћењу предредуциране шарже добијене у ротационим пећима при употреби лигнита као редуцента. Дати су разлози за појаве лакотопљивих шљака у засипном материјалу, изнад доњег нивоа електрода, као и могућности за њихово одстрањивање. Дато је тумачење о начину формирања потенцијално еруптивног материјала у ТХ пећима. Узимајући у виду погонске услове рада одређен је критеријум којим се дефинише — одређује састав еруптивног материјала. Одстрањивањем појава лако-топливих шљака у засипном материјалу као и претходно одвајање фракција које формирају еруптиван материјал обезбеђује се сигуран рад пећи при чему добијено гвожђе је за 15% јефтиније у односу на гвожђе добијено преко ахлдне коксне шарже.

М-П-5. ДЕСУМПОРАЦИЈА СИРОВОГ ГВОЖЂА У ЖЕЛЕЗАРИ „СКОПЈЕ” — СКОПЈЕ

Х. АРСОВ, Ј. ПОПОВСКИ, В. СТАНКОВСКИ и Ж. ТАЛЕСКИ

Факултет за металургију и рударство, Скопје и Рудници и железарница „Скопје”, Скопје

Карактеристика сировог гвожђа Железаре „Скопје” дата је у следећој табели:

	% С	% Si	% Mn	% P	% S
мин.	2,60	0,80	0,10	1,00	0,030
прос.	3,20	1,30	0,35	1,34	0,060
макс.	3,90	2,20	0,50	1,90	0,090

Одсумпоравање је вршено помоћу соде (Na_2CO_3) у количини 6 и 9 kg/t гвожђа. Степен одсумпоравања износи 51—55%.

М-П-6. ДЕФОСФОРИЗАЦИЈА LD—АС ЧЕЛИКА У ЖЕЛЕЗАРИ „СКОПЈЕ”

Ј. ЂИРИЋ, Н. ЈОВАНОВИЋ и Ј. ПОПОВСКИ

Рудници и железарница „Скопје”, Скопје

Испитивања су вршена у 100/110 t. конверторима посебне конструкције. Прерађивало се фосфорно гвожђе неуобичајеног хемијског састава: $\text{C} = 2,6 - 3,2\%$, $\text{Si} = 0,8 - 1,8\%$, $\text{Mn} = 0,10 - 0,20\%$, $\text{P} = 1,2 - 1,9\%$ и $\text{S} = 0,03 - 0,09\%$. Разматран је утицај Si на одфосфовање. Утврђена је оптимална концентрација Si у гвожђу која омогућава успешно одфосфовање у првој

фази. На бази оптимализације Si уведена је предфаза — десилицирање у конвертору за концентрације Si у гвожђу изнад 1,2%. Утврђена је оптимална концентрација C у металу и оптимална концентрација Fe у тросци после прве фазе које омогућавају добијање фосфора у готовом челику под 0,020%. Разматран је утицај SiO₂ из троске предфазе на одфосфоровање у првој фази. Обзиром на посебну конструкцију копла, вршена су испитивања односа комадасти креч — кречна прашина у циљу добијања оптималне концентрације Fe у првој тросци. Испитивана је рефосфоризација челика у односу на посебну конструкцију конвертора.

М-II-7. ВИСОКОПЕЧЕНЕ ТЕРОМ НАТОПЉЕНЕ МАГНЕЗИТНЕ ОПЕ- КЕ ЗА КИСЕОНИЧНЕ КОНВЕРТОРЕ И МАСЕ ЗА ОДРЖАВАЊЕ ОЗИДА

И. БУДИМИР и **О. МИЛУТИНОВИЋ**

Институт „Магнокром“, Краљево

Преоријентација у производњи челика са SM на LD поступак захтевала је нове квалитете ватросталног материјала. Решења озиде кисеоничних конвертора нађена су кроз примену базних ватросталних материјала. Значајан напредак је постигнут освајањем производње високопечених тером натопљених магнетитних опека и маса за одржавање озиде. У циљу потпунијег сагледавања проблематике ватросталног материјала за озиде кисеоничних конвертора у овом раду је дат преглед основних фактора који утичу на издржљивост озиде, размотрена је улога угљеника у ватросталним материјалима, изложене су карактеристике и издржљивост високопечених тером натопљених магнетитних опека и маса за одржавање озиде.

М-II-8. УТИЦАЈ ПРОИЗВОДНИХ ПАРАМЕТАРА ЕЛЕКТРОЛУЧНЕ ПЕЋИ НА ПРОЦЕС ПРОИЗВОДЊЕ МИКРОЛЕГИРАНИХ ЧЕЛИКА ГРАДАЦИЈЕ API STANDARD

М. МИХАЈЛОВСКИ, **В. СТАНКОВСКИ**, **Ђ. АВРАМОВСКИ**, **Н. НИКОВ** и **Х. АРСОВ**

Факултет за металургију и рударство, Скопје и Рудници и железарница „Скопје“, Скопје

Презентирани прилог даје инструкције за производњу микролегираних челика и неке утицаје код израде челика у пећима на његов квалитет као и карактеристичности код производње и истраживањима у циљу утврђивања одговарајућих важних фактора у производњи при условима дисконтинуиране продукције.

М-II-9. ПРИМЈЕНА СИНТЕТИЧКИХ РАФИНАЦИЈСКИХ ТРОСКИ У ЕЛЕКТРОЛУЧНИМ ПЕЋИМА

В. ПРЕШЕРН

Словенске железарне — Металуршки институт, Љубљана

У производњи квалитетног челика у електролучним пећима смо увели умјесто процеса са две троске краћи процес са једном троском али се због недовољног одсумпоравања у таквом процесу примјењују синтетичке троске. Описано је одређивање оптималног састава синтетичке троске. Израдили смо

veће количине takve troske, koju smo primjenili kod izrade veћeg broja pokusnih шаржи у електролучним пећима. Постигли смо степен одсумпоравања од 40 до 60% и снизили садржај сумпора на просечно 0,012%. Добивени резултати су били остварени у битно краћем трајању рафинације, што значи важно побољшање у поређењу са нормалном праксом. Ураћена су бројна металографска испитивања и утврђено је, да се смањно садржај неметалних (нарочито сулфидних) укључака и да је бољи облик и распоред тих укључака. Показало се, да је и величина аустенитног зрна одговарајућа. Можемо закључити, да испитане синтетичке троске представљају одлично средство за рафинацију у електролучним пећима у погледу повећања степена одсумпоравања односно смањења садржаја сумпора, а да је уједно погоднија и металографска слика таквих челика.

М-II-10. ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ УТИЦАЈА УСЛОВА ЛИВЕЊА НА МАКРОСЕГРЕГАЦИЈУ У БЛОКОВИМА ОД НЕУМИРЕНОГ ЧЕЛИКА

Г. НИКОЛЧОВ, В. СТАНКОВСКИ, Х. АРСОВ и Н. НИКОВ

Факултет за металургију и рударство, Скопје и Рудници и железарница „Скопје“, Скопје

Повећана потражња за квалитет челика изискује високу хомогеност и што је могуће ниже сегрегације у инготу. Са друге стране рационализација продукције тражи тешке инготе. Из праксе је познато да су ова два услова контрадикторна. У овом чланку се разматрају услови ливења и сегрегација код челика. Утицај ливења и кристализације код неумиреног челика био је истраживан путем промене ливења и хемијског затварања кокиле помоћу гранулираног алуминијума.

М-II-11. LIVNI PRAŠKOVI ZA KONTINUIRANO LIJEVANJE ČELIKA

J. KRAJCAR, V. KOVAČIČ i M. ČOP

M. K. „Željezara Sisak“, OOUR Institut za metalurgiju

Danas se svi kontinuirano lijevani poluproizvodi debljine iznad 130 mm lijevaju pod livnim prahom. Kvaliteta praha utječe na kvalitetu površine čelika i na opseg čišćenja. Da prah može obavljati namijenjene mu funkcije mora imati određene fizikalno-kemijske karakteristike koje se postižu podešavanjem sastava. Ispitivane su karakteristike domaćih i uvoznih livnih praškova za kontinuirano lijevanje (sastav, nasipna težina, ponašanje pri taljenju i druge). Povezivanjem karakteristika praha i njegovog djelovanja pri lijevanju došlo se do zaključka da je, za sada, najmjerodavnije svojstvo za ocjenu kvalitete praha njegovo ponašanje pri taljenju (temperatura, brzina i homogenost taljenja).

M-II-12. REAKCIONI MEХАНИЗАМ ПРОЦЕСА ИЗРАДЕ ЧЕЛИКА У КИСЕОНИЧНИМ КОНВЕРТОРИМА

Љ. НЕДЕЉКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Основне карактеристике кисеоничних поступака. Актуелно стање и будући развој израде челика дувањем кисеоника одозго, на течно купатило (LD), и одоздо, у течно купатило (ОВМ, Q-BOP). Преглед развоја погледа на реакциони механизам кисеоничних поступака. Прелазак на надзвучне млазнице и унапређење LD поступка. Значај интеракције између надзвучног млаза кисеоника и течног купатила и развој емулзионе теорије. Реакција изгарања угљеника из капи метала насталих под дејством надзвучног млаза. Формирање троске у LD конвертору и стварање пенушаве емулзије. Макро и микрокинетика изгарања C, Si, Mn и P у временским фазама формирања, стационарности и разлагања пенушаве емулзије. Аналогије и разлике у међудејству између гасног млаза и течног купатила при дувању кисеоника одозго и одоздо. Значај распршавања метала у капи за реакционе механизме при дувању кисеоника одоздо. Значај успостављања квантитативних зависности између карактеристика гасног млаза и процеса распршавања и емулгирања у конвертору за даљи развој погледа на механизам и за практичну контролу и аутоматизацију поступака.

M-II-13. APLIKACIJA KISIKOVE SONDE KOD IZRADE UMIRENIH I POLUUMIRENIH ČELIKA U ELEKTRO-LUČNIM PEĆIMA

B. KOROUŠIĆ

Metалуршки институт, Ljubljana

Kod određivanja kisika "in situ" sa kisikovom sondom nije potrebno uzimanje uzoraka tekućeg metala. Eliminacija te operacije, na kojoj baziraju dosadašnje metode znači veliku prednost pošto upravo ta faza uzimanja uzoraka u industrijskim uslovima predstavlja veoma kritičnu operaciju koja onemogućava rutinsku analizu kisika. Uvođenje elektro-kemijskog načina za određivanje kisika nudi čeličancu bolju kontrolu tehnike oksidacije i veću sigurnost kod izrade polu-umirenih i umirenih čelika. Dosadašnja mjerenja su pokazala, da je tačnost metode za direktno određivanje sadržaja kisika u tekućem čeliku sa elektro-kemijskom metodom u velikoj mjeri ovisna od mjernog mjesta odnosno od homogenosti taline (cca $\pm 10\%$). Ekonomska analiza uvedene metode je pokazala, da se troškovi mjerenja kisika mogu uporediti sa cijenom za određivanje kisika po standardnom načinu (uzorčevanje + analiza).

M-II-14. TEORETSKE MOGUĆNOSTI ODREĐIVANJA RAVNOTEŽNOG STANJA IZDVAJANJA NITRIDA U TALINAMA NA OSNOVI ŽELJEZA

R. FRANZ-ŠTERN

Tehnološki fakultet, Zagreb, OOUR Metalurško inženjerstvo, Sisak

U radu je izveden izraz koji bolje od prethodnih određuje ravnotežno stanje reakcija izdvajanja nitrida u talinama na osnovi željeza. Pokazani su usporedni rezultati za slijedeće nitridotvorne elemente: B, Al, V, Nb, Ta, Ti i Zr. Posebno je razmatran utjecaj koncentracije dušika u talini na ravnotežnu koncentraciju nitridotvornih elemenata koji raste u nizu: B, Al, Ti, Ta, Nb, V, Zr. Taj utjecaj je u sistemima Fe-N-B i Fe-N-Al tako malen da ga se može i zanemariti.

M-II-15. УПОРЕДНЕ МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА НЕМЕТАЛНИХ УКЉУЧАКА У ЧЕЛИКУ

В. ЖУМБЕРКОВИЋ и Х. БАБАХМЕТОВИЋ

Металуршки институт „Хасан Бркић“, Зеница

За одређивање садржаја, порекла и начина образовања неметалних укључака користе се металографске, хемијске и минералошке методе. Неметални укључци у челику не могу прецизно и потпуно да се идентификују ниједном од тих метода узетих појединачно. Због тога се користи више метода истовремено. У овом раду су изложени резултати добијени комплексном применом поменутих метода на испитивање узорака од шест разних врста челика. Укупан троскин број, троскин број по врстама, површинска заступљеност укључака (%), количина укључака и њихова расподела по крупноћи одређени су металографским методима. Осим тога укључци су анализирани микросондом и минералошки. Утврђено је присуство мангансулфида (MnS), оксида (A_2O_3) и стакла. Затим су узорци електролитички растварани и на тај начин добијени изолати хемијски анализирани. Највише су биле заступљене три следеће компоненте: Al_2O_3 , SiO_2 и CaO . Минералошки састав изолата је одређен оптичким кристалографским методима. Уз одређивање минералошког, тј. фазног састава, ова метода омогућује да се утврди генеза укључака на основу њихових морфолошких и других особина. У свим узорцима су заступљене кристалне и аморфне фазе. Идентификовани су корунд, β -кварц, вистит, спинели алуминијума и хрома, као и кварц и $Mn-Al-Si$ стакла. Све откривене минералне фазе спадају у тип ендегених укључака, насталих при дезоксидацији, изузев β -кварца, који је егзогеног порекла.

M-II-16. PROBLEMI RAFINACIJE FEROSILICIJA ZA TRAFO I DINAMO LIMOVE

N. SMAJČIĆ

SŽ Metalurški inštitut, Ljubljana

Veliki razvoj elektro-industrije je doveo do naglog porasta po rošnje rafiniranog 75% ferosilicija koji se upotrebljava za legiranje pri proizvodnji čelika za transformatorske i dinamo limove. Posebno oštri su zahtjevi u pogledu sadržaja Ti i Al u FeSi 75. U većini primjera sadržaj Ti i Al mora biti ispod 0,1% odnosno 0,7%. Rafinacija FeSi 75 od Ti, Al, Ca i nekih drugih nečistoća je moguća oksidacijom i kloriranjem. Detaljna termodinamička analiza sistema Fe-Si-Ti-Al-Ca-O u temperaturnom intervalu od 1600–2000°C pokazuje da metoda oksidacijske rafinacije može biti veoma uspješna u odstranjenju pomenutih primjesa sa izuzetkom Ti. Izvedeni termodinamički proračuni pokazuju da je ravnotežni sadržaj Ti u 75% FeSi preko tri puta veći od maksimalnog sadržaja Ti (oko 0,3%) koji se nalazi u običnom 75% FeSi. Praktični pokusi su potvrdili da metodom oksidacije nije moguće smanjiti sadržaj Ti čak ni onda kad njegov sadržaj iznosi preko 0,70%. Budući da je slično stanje i kod rafinacije kloriranjem, jedina mogućnost je stroga kontrola sirovina u zasipu peći u pogledu sadržaja Ti.

M-II-17. POKUSNO IZLUŽIVANJE MANGANSKIH TROSKI U CILJU DOBIVANJA METALNOG MANGANA

Z. BLAŽOVIĆ, M. DOBROVIĆ, A. ROŠA, K. BATINICA I N. POŠKULO

Industroprojekt, Zagreb, Tvornica elektroda i ferolegura, Šibenik i Tvornica aluminijuma, Lozovac

Kod legiranja mangana pri fabricaciji aluminijskih legura koristimo vrlo čisti, elektrolitski metalni mangan. Kao sirovina za dobivanje mangana može biti korištena troska SiMn i FeMn uz druge sirovinske izvore, gdje troska SiMn predstavlja manje vrijedan ulog, prvenstveno radi znatno nižeg sadržaja Mn. Općenita prednost upotrebe troski je prisustvo Mn u formi metala. Pokusna izluživanja troski vršena su u što je moguće bližim uslovima industrijske vodne elektrolize manganovog sulfata, dakle sa koncentracijama anolita (na H_2SO_4), gdje su sva laboratorijska izluživanja vršena uz iste uslove. Izluživanja su pokazala da su povoljna iskorištenja Mn iz troski moguća kod troske FeMn sa normalnim anolitom kao izluživačem (iznad 90%). Niža se iskorištenja Mn postižu kod izluživanja troske SiMn sa normalnim anolitom, ali određena varijacija omjera troske prema upotrebljenom anolitu, mogu povisiti iskorištenja iznad 80%. Primjenom anolita sa visokim sadržajem H_2SO_4 , iskorištenje se Mn povisuje i iznad 90%.

M-II-18. КРИТЕРИЈУМИ ЗА ЗАМЕНУ ГАСНИХ ГОРИВА У ИНДУСТРИЈСКИМ ПЕЋИМА

M. MICHALOWSKI i E. SKWARADOWSKI

Металуршки факултет Техничког Универзитета, Челчина „Кайовице”, Пољска

Основне разлике које постоје када је реч о условима сагоревања и размене топлоте у гасним уређајима са једне стране и пећима са друге, су разлог да се критеријуми за замену гасних горива, изведени само за гасне уређаје и примењивани до сада, не могу да користе. Уместо Wobbe-овог, Weaver-овог и Delbourg-овог критеријума изведени су нови, подешени за примену на индустријске пећи, који узимају у обзир пренос топлоте и температуру пламена. Критеријуми су изражени у облику корисног коефицијента величине дуваљке.

M-II-19. САМООЧВРШЋАВАЊЕ ТЕЧНИХ КАЛУПНИХ МЕШАВИНА ПРИ УПОТРЕБИ ВОДЕНОГ СТАКЛА И ВАТРОСТАЛНИХ ПЕСКОВА

M. БРАНКОВИЋ и Б. СТЕВАНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд и „Пејар Драјшин”, Младеновац

Данашњи развој калупних мешавина тражи увођење нових везива, која омогућавају мало учешће рада при изради калупа и језгара као и лако чишћење одливака. Ови захтеви се најуспешније решавају мешавинама које очвршћавају на бази хемијских реакција, јер се лако регулише брзина очвршћавања и распадања. Поступак CO_2 је међу првима успешан покушај увођења хемијских реакција при припреми мешавина са одређеном брзином очвршћа-

вања. Хемијски очврснута мешавина са воденим стаклом је брзо нашла пут у ливницама обојених метала, сивог лива и поред неких својих недостатака (лоше распадање мешавине после ливења, велика потрошња гаса CO_2 , понекад велико љуспање на површини, итд. Даљи развој мешавина са воденим стаклом ишао је у правцу отклањања слабости овог поступка, изостављањем CO_2 гаса, а применом материјала са садржајем двојног калцијумсиликата ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) уз одређене компоненте које образују пену и чине мешавину течљивом у оптималном временском интервалу. Овако добијене течне мешавине са воденим стаклом имају знатне предности, јер добро попуњавају калуп, чврстоћа им се при дужем стајању повећава, лако се истресају, квалитет одливака је бољи, док је технологија припреме мешавина и калупа врло једноставна, и процес се лако механизује. Последњих година врше се покушаји употребе ватросталних пескова у овим мешавинама уместо кварцног. Разлози ове примене базирају на спајању њихове познате ватросталности са позитивним карактеристикама течних самоочвршћавајућих мешавина.

М-П-20. УТИЦАЈ УГЉЕНЕ ПРАШИНЕ ПА СТВАРАЊЕ ФЕРИТНО-ПЕРЛИТНИХ СЛОЈЕВА НА ИЗЛИВЦИМА ОД СИВОГ ЛИВА

М. Н. ТОМОВИЋ и С. М. МАТИЈАШЕВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Феритно-перлитни слојеви се врло често јављају на изливцима од сивог лива који се производе под условима који обично преовлађују у ливницама. Овим радом се покушало утврдити како угљена прашина утиче на стварање феритно-перлитних слојева. За испитивање утицаја угљене прашине на стварање феритно-перлитних слојева на изливцима користио се сиви лив, чији је угљеников еквивалент био 3,83—3,90%. Изливци су ливени у сирове пешчане калупе, у којима је проценат угљене прашине био 0, 2, 4 и 6%. Одређивање дубине и количине феритних површинских слојева вршено је на степенастим изливцима, чије су димензије износиле 100, 75, 50, 25, 10 и 5 mm. Температура ливења кретала се од 1370 до 1400°C. Опити су указали да са повећањем угљене прашине у калупној мешавини од 0 до 4% смањује се дубина продирања ферита у површинској структури. Дошло се до закључка да је количина ферита функција садржаја угљене прашине до количине од 4%, док се даљим повећањем ова зависност приближава константи. Такође је запажено да количина од 2, 4 и 6% угљене прашине у калупној мешавини има нешто већи ефекат и на смањење ферита у површинској структури код одливака са већим дебелинама зидова.

М-П-21. АРМИРАЊЕ ИЗЛИВАКА ОД СИВОГ ЛИВА ЧЕЛИЧНИМ ЈЕЗГРИМА

Р. ЉУБОЈЕВИЋ

Технолошко-металушки Факултет, Београд

Разматра се у општим цртама поступак армирања сивог ливеног гвожђа челичним уметцима. Разлог армирања је слаба носивост ливеног гвожђа при затезању. Описане су структурне промене у арматури и ливу при загревању одн. њиховом заједничком хлађењу. Арматура се показује као повољна и у елиминацији заосталих унутрашњих напрезања. Резултати експерименталних испитивања армираних спрувета показују повећану чврстоћу у односу на неармиране спрувете.

М-П-22. КИНЕТИКА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА МАЈДАНПЕЧКОГ ЛИМОНИТА

М. АНТИЋ и Н. ЦЛОВИЋ

Рударско-металуришки факултет, Бор

За изучавање кинетике термичког разлагања мајданпечког лимонита, у неизотермским условима одвијања процеса, коришћене су диференцијално-термичке и термогравиметријске анализе. Експерименти су извођени код различитих брзина загревања. Изучавана је кинетика следећих процесеса, који се дешавају у току термичког разлагања мајданпечког лимонита: дехидратација гетита, дехидратација јарозита и десулфатизација јарозита. Одређене су енергије активације процеса термичког разлагања мајданпечког лимонита.

М-П-23. УПОРЕДНА КИНЕТИЧКА ИСТРАЖИВАЊА МАГНЕТИЗИРАЈУЋЕГ ПРЖЕЊА ПИРИТНИХ ОГОРЕТИНА И МАЈДАНПЕЧКОГ ЛИМОНИТА

М. АНТИЋ, Н. ЦЛОВИЋ и Д. ВУЧУРОВИЋ

Рударско-металуришки факултет, Бор и Технолошко-металуришки факултет, Београд

Изучавана је кинетика процеса магнетизирајућег пржења пиритних огоретина и мајданпечког лимонита са боговинским угљем са и без додатака активатора — CaCl_2 . Доказана је применљивост једначине Антић-Казеев за кинетичку обраду експерименталних резултата разматраног процеса. Анализирани су кинетички параметри из једначине Антић-Казеев. Експериментално је доказан утицај CaCl_2 на повећање брзине процеса, смањење енергије активације и на промену осталих кинетичких параметара.

М-П-24. ИСПИТИВАЊЕ РАСПРОСТИРАЊА ЗАГАЂИВАЧА НА ХИДРАУЛИЧКИМ МОДЕЛИМА РАДНЕ И ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

С. К. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Р. С. ЦВИЈОВИЋ и С. Д. ЦВИЈОВИЋ

Технолошко-Металуришки Факултет, Београд

Приказане су широке могућности примене хидрауличких модела при испитивањима распрострањања загађивача у ваздуху. Указане су предности адсорпционе методе при хидрауличком моделовању. Извршена су испитивања на једноставном моделу радне хале, као и делу индустријског комплекса. У првом случају испитивана је ефикасност вентилационог система, као и величина које утичу на степен проветравања радне просторије. При моделирању индустријског комплекса, испитивана је интеракција извора загађења и зграда у непосредној околини.

СЕКЦИЈА III. ПРЕРАДА МЕТАЛА У ПЛАСТИЧНОМ СТАЊУ

М-III-1. ОСНОВНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ РАЗВИЈЕНОСТИ И СТАЊА ПРОИЗВОДЊЕ ИЗ ОБЛАСТИ ПЛАСТИЧНЕ ПРЕРАДЕ МЕТАЛА У ЈУГОСЛАВИЈИ

В. СТАНКОВСКИ

Факултет за металургију и рударство, Скопје

У раду је дат преглед садашњег стања и тенденције развоја капацитета пластичне прераде бакра, алуминијума и челика у Југославији. Дати су елементи садашњег стања, ограничавајући параметри развоја у периоду до 1980. године, као и перспективе развоја у периоду 1980. до 1985. године. Рад за основу има спектар производа и полуфабриката добијених пластичном прерадом, а не профиле постојећих и капацитета у изградњи. Полазећи од расположивих сировина као основног ограничавајућег фактора развоја дефинише се проблем пласмана у контексту односа домаћих и иностраних потрошача.

М-III-3. ПРИЛОГ ОДРЕЂИВАЊУ ПОНАШАЊА МЕТАЛА ПРИ ПЛАСТИЧНОЈ ДЕФОРМАЦИЈИ

Р. КОВАЧЕВИЋ, Р. FUNKE, С. БЛЕЧИЋ и Р. WITTEK

Технички универзитет Клаустал, С. Р. Немачка

Као најважније методе за испитивање топле обрадивости метала, које се користе у Institut für Verformungskunde und Walzwerkswesen Техничког универзитета у Clausthal-у, су испитивање на топло затезање и испитивање на топло увијање. Обрадивост метала дефинисана је са његовим специфичним деформационим отпором и његовом способношћу за деформацију. У извјештају се поред приказа поступака за одређивање специфичног деформационог отпора анализира утицај напонског стања, деформације, брзине деформације и температуре на специфични деформациони отпор.

М-III-4. КОМПЕНЗАЦИЈА УЗРОКА САВИЈАЊА СЛАБОВА КОД ВАЉАЊА БРАМА НА УНИВЕРЗАЛНОМ КВАРТО СТАЊУ — „СКОПЈЕ”

В. СТАНКОВСКИ, Р. FUNKE, Р. КНЕЖЕВИЋ и М. ЈОРДАНОВ

Факултет за металургију и рударство, Скопје и Рудници и железарница „Скопје”, Скопје

Поред осталих тешкоћа при ваљању брама у слабове савијање према горе у процесу ваљања такође је важан проблем у производњи. Овај чланак разматра разлоге за то и могућности њихове компензације и елиминације савијања слаба.

М-III-5. ЗАВИСНОСТ ИЗМЕЂУ ОСОБИНА И УСЛОВА ПРИ ТОПЛОМ ВАЉАЊУ НА ПРИМЕРУ ЈЕДНОГ НИОБ-МИКРОЛЕГИРАНОГ ЧЕЛИКА

М. АЦЕВ, Р. FUNKE и CHR. PAVLIDIS

Технички универзитет Клаусџал, С. Р. Немачка

Изведена истраживања третирају зависност између особина и услова при топлом ваљању на примеру једног микролегираног челика са ниским садржајем угљеника 0,04% С и 0,025% Nb. Температура у пећи износила је 1250°C. После ваљања на завршним температурама од 750°C, 850°C и 950°C, хлађење се изводило у води и на ваздуху. Испитиван је био утицај производних услова при топлом ваљању на особине топловаљане траке. Светлоснооптичка и електрооптичка испитивања била су изведена за одређивање утицаја услова при топлом ваљању на промену структуре челика.

М-III-6. УТИЦАЈ ТЕРМОМЕХАНИЧКИХ ПАРАМЕТАРА ПЛАСТИЧНЕ ДЕФОРМАЦИЈЕ НА КВАЛИТЕТ ДЕБЕЛИХ ЛИМОВА

В. СТАНКОВСКИ, Р. FUNKE, Р. КНЕЖЕВИЋ, CHR. PAVLIDIS и М. ТАСЕВ

Факултет за металургија и рударство, Скопје и

Institut für Verformungskunde und Walzwerkwesen — TU Clausthal

Лабораторијски експерименти са варијацијом услова пластичне деформације били су слични условима ваљања дебелих лимова, а односе се на микролегиране челике у циљу утврђивања утицаја на микроструктуру и механичке особине и утврђивања ефекта хемијског састава код ниско легирајућих конструкционих челика градације Х46, Х52 и Х60.

М-III-7. РАЗВОЈ АНАЛИТИЧКОГ МОДЕЛА КОД ИСТРАЖИВАЊА ТОПЛОГ ВАЉАЊА ЧЕЛИЧНИХ ТРАКА

В. ЧИЖМАН и Р. ТУРК

VTO-montanistika, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo Univerze v Ljubljani

Развој аналитичког модела, којим су се утврђивале зависности промена утицајних величина код топлог ваљања широких трака на Steckel ваљаоничкој прузи, обухватио је три фазе. Прво се верифицирало Симсову формулацију и утврдила практичка употребљивост формуле за даљну аналитику, затим је разрађена индиректна метода, истовремено као контролна метода неравномерног пораста k_{tm} током провлака а најзад модифицирао се Симсов израз са постављањем одговарајуће дефиниције за k_{tm} помоћу регресионе анализе. Покус модификације разрађен је био за групацију динамо високосилицираних нискоугљеничних челика.

М-III-8. ОДРЕЂИВАЊЕ ГРАНИЧНЕ КРИВЕ ПЛАСТИЧНОСТИ НИСКО-УГЉЕНИЧНОГ ЧЕЛИКА ЗА ДУБОКО ИЗВЛАЧЕЊЕ

Н. МИШКОВИЋ, Б. МИШКОВИЋ и Е. РОМХАЊИ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Одређивање граничне криве пластичности челика за дубоко извлачење је проистекло из потребе да се сагледа објективније способност лимова за дубоко извлачење у односу на раније прихваћене методе. Предности поступка, поред граничне криве деформације, која даје могућност процењивања лима да се обликује, јесте брза и практична примена. У раду је дат осврт на сложеност одређивања и добијања граничне криве пластичности, обзиром да метода није стандардизована.

М-III-9. ЗНАЧАЈ КАРАКТЕРИСТИКА ДЕФОРМАЦИОНОГ ОЧВРШЋАВАЊА И НОРМАЛНЕ АНИЗОТРОПИЈЕ КАРОСЕРИЈСКОГ ЛИМА СА СТАНОВИШТА ЊЕГОВЕ ОБРАДИВОСТИ

Б. ДЕВЕЦИЋ

Машински факултет, Крагујевац

Као показатељ деформационог очвршћавања каросеријског лима најчешће се користи тзв. n — фактор, а као показатељ нормалне анизотропије r — фактор. Уколико се на основу њих оцењује обрадивост лима, онда се јавља низ проблема везаних, како за различиту природу утицаја ових карактеристика, тако и за специфичности сваког каросеријског дела понаособ. У раду се чини шири осврт на ову проблематику и изводе критички закључци са становишта данашњих сазнања. Осим тога, показан је и модел комплексног показатеља обрадивости који истовремено укључује обе карактеристике, али на начин који обезбеђује да стварни удео сваке од њих дође до изражаја. Посебна пажња посвећена је коришћењу дијаграма граничне деформабилности за поуздано оцењивање обрадивости при извлачењу лимова. У вези са тим, анализиран је утицај степена очвршћавања, као и нормалне анизотропије, на положај граничних кривих у дијаграму, а такође и на дистрибуцију деформација у критичној зони дела који се извлачи.

М-III-10. ДЕФОРМАЦИЈА СУПЕРПЛАСТИЧНЕ ЕУТЕКТОИДНЕ ЛЕГУРЕ ZnAl

И. ПЕТРОВИЋ, М. ЈАНЧИЋ и Л. РАДОЊИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча, Технолошко-металуршки факултет, Београд и Технолошки факултет, Нови Сад.

Одређена је зависност напрезања при равномерном течењу и индекса осетљивости брзине деформације од брзине деформације за еутектоидну легуру ZnAl на собној и повишеној температури. Резултатима електронско-микроскопских испитивања показана је зависност пост-деформационе микроструктуре од брзине деформације. На основи добијених резултата разматран је механизам структурне суперпластичности.

М-III-11. ОДРЕЂИВАЊЕ РАСПОРЕДА И ИНТЕНЗИТЕТА НАПРЕЗАЊА И ДЕФОРМАЦИЈЕ КОД МАЛИХ СТЕПЕНА САЖИМАЊА

Н. МИШКОВИЋ и Е. РОМХАЊИ

Технолошко-механички факултет, Београд

Микроструктурна метода својом теоријском основом даје могућности за фина испитивања деформације и напрезања, обзиром да се испитивања могу вршити у оквиру једног зрна тј. његових делова. Овим поступком се могу одредити деформације I и II реда, њихов распоред и интензитет, а затим рачунским путем и одговарајућа напрезања. Рад указује на значај ових резултата и њихову примену при сложеним анализама процеса пластичне деформације.

М-III-12. УТИЦАЈ СТАТИЧКОГ ДЕФОРМАЦИОНОГ СТАРЕЊА НА ТЕКСТУРУ И ФАКТОРЕ ПЛАСТИЧНЕ АНИЗОТРОПИЈЕ УМИРЕНОГ ЧЕЛИКА

В. РАИЋ, Ђ. ДРОБЊАК и С. МАЛЧИЋ

Механички комбинат, Смедерево, Технолошко-механички факултет, Београд и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча

Утицај статичког деформационог старења (деформација: 5—25%; старење: 10—200°C/h до 520°C) на текстуру која се добија хладним ваљањем (70%) и жарењем (700°C) је одређен техником инверзних поларних слика. Резултати показују да се удео {111} компоненте повећава а {100} смањује са смањењем брзине загревања односно повећањем времена старења. Највеће промене се дешавају када се брзина смањи од 50 на 20°C/h односно време повећа од 10 на 25 часова. Овако понашање је приписано све већој ефикасности AlN честица које повећавају број клица {111} пријентације на рачун клица {100} оријентације. Применом оптималне комбинације претходне деформације (15%) и брзине старења (10°C/h) добијен је средњи фактор пластичне анизотропије око два.

М-III-13. АНАЛИЗА УТИЦАЈА ВАЖНИЈИХ ПАРАМЕТАРА ВАЉАЊА НА ШИРЕЊЕ ЧЕЛИКА ПРИ ПОВРШИНСКОЈ ДЕФОРМАЦИЈИ

М. БУРОВИЋ, Б. МИШКОВИЋ и Р. ЛАЗИЋ

Технолошко-механички факултет, Београд

Ширење представља један од важнијих феномена у процесу ваљања. Постоји неколико теорија и много аналитичких израза за објашњење ширења и његово израчунавање. Сигурније поставке добијају се код симетричног процеса и површинске деформације. Извршена су експериментална истраживања утицаја Δh , t° , v_0 на ширење челика. Извршена је такође упоредна анализа експерименталних резултата и резултата који су добивени аналитичким путем од више аутора. (Бахтинов, Wusatovski, Helmi-Alexander, Sparling, Hill и Sedlaček). Дошло се до закључка да је најповољнији израз по Helmi-Alexander-у.

М-III-14. ОЦЕНА СПОСОБНОСТИ ЗА ДЕФОРМАЦИЈУ ЛЕГУРА ТИПА Cu—Ag—P

М. НИКАЧЕВИЋ, Н. ДУЛИЋ, Р. СОФРЕНОВИЋ и В. МИЛЕНКОВИЋ

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Витча, „НОВКАБЕЛ” Нови Сад
и Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Експериментално су испитани и дефинисани критеријуми за одређивање способности за деформацију легура типа Cu—Ag—P. Зависно од хемијског састава у области стандардних легура способност за деформацију може дефинисати величином издужења и односом величина граница развлачења и затезне чврстоће. Врло битан елемент је и избор температуре деформације без обзира што су сва испитивања вршена у области хладне деформације, односно у температурном интервалу до 150°C. Из овог је закључено да се ове легуре не могу деформисати на собној температури поступцима у којима су доминантна издужујућа напрезања.

М-III-15. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО И АНАЛИТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ ПОКАЗАТЕЉА ОТПОРА ДЕФОРМАЦИЈИ БАКРА У ПРОЦЕСУ ВАЉАЊА

Г. КОСТИЋ и Б. МИШКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Експериментална истраживања о утицају параметара термомеханичког режима деформације и почетне дебљине узорака на отпор метала деформацији, праћењем промене вредности његових показатеља ($r_{\text{вг}}$, $\sigma_{\text{м}}$), изведена на примеру ваљања бакра (Cu — 99,5), омогућила су следеће констатације: отпор деформацији је већи што су већи степен деформације и брзина деформација (за ваљање на собној и на повишеним температурама); отпор деформацији је већи за мању почетну дебљину узорака; са повећањем температуре отпор деформацији се умањује. Нарочит значај у овом раду има аналитички део чија је суштина у избору формуле (за израчунавање средњег специфичног притиска) која ће, за услове дефинисане експериментом, давати резултате који су најближи експериментално добијеним вредностима. Од изабраних формула (Целиков, Екелунд, Хил и Губкин), најадекватније резултате даје формула Екелунда док су највећа одступања евидентирана компарацијом експериментално добијених вредности са вредностима добијеним по формули Губкина.

М-III-16. ПРОБЛЕМИ ПРОИЗВОДЊЕ ТОПЛО ВАЉАНЕ ТРАКЕ ОД ЛЕГУРЕ AlMg₅

Р. ЛАЗИЋ, Р. ДОДОК и В. КЕЦМАН

Ваљаница бакра и алуминијума, Севојно

Због својих механичких особина (високе вредности затезне чврстоће и издужења) легура AlMg₅ има велику примену у облику хладно ваљаних листова и трака. Даља пластична прерада од добијене квалитетно топло изваљане траке не представља велики проблем. Зато је читава металуршка проблема тика у индустријским условима усмерена на проналажење оптималних

услова полукогинуираног ливења блокова и њиховог топлог ваљања. Пуцање блокова или ивица трака при топлом ваљању је крајње неповољан случај који се јавља при пластичној преради ове легуре. Испитивања у лабораторији на високо температурном микроскопу уз симулирање индустријских услова, допринела су да се схвате и елиминишу непожељне појаве, које настују због нехомогеног одливеденог блока и прежаривања пре топлог ваљања.

М-III-17. УТИЦАЈ ТЕРМОМЕХАНИЧКОГ РЕЖИМА ВАЉАЊА НА ОСОБИНЕ ЖИЦЕ ДОБИЈЕНЕ Dip Forming ПОСТУПКОМ

Н. МИШКОВИЋ и З. НИКОЛИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд и Рударско-џојиничарски басен, Бор

У условима ваљања имерзионо обликоване бакарне жице при изучавању термомеханичког режима врућег ваљања посебно смо издвојили утицај следећих фактора: утицај заштитне атмосфере, утицај емулзије за хлађење и подмазивање, утицај улазног профила, утицај температуре ваљања. Оцена резултата добијених испитивањем термомеханичког режима врућег ваљања вршена је на основу показатеља механичких, технолошких, структурних и електричних особина добијене жице пречника 8 mm. Анализирајући добијене вредности механичких особина посматране са аспекта пластичности и отпора метала деформацији, вруће ваљана жица има оптималне карактеристике које обезбеђују успешну даљу прераду пластичном деформацијом.

М-III-18. МАТЕМАТИЧКА ОБРАДА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ ПОДАТАКА ОСОБИНА БАКАРНЕ ЖИЦЕ ДОБИЈЕНЕ Dip Forming ПОСТУПКОМ

З. НИКОЛИЋ

Рударско-џојиничарски басен, Бор

Велики број експерименталних података добијених у оквиру одређених испитивања дозвољава у највећем броју случајева њихову математичку интерпретацију. Закључци до којих се може доћи применом математичког метода омогућују утврђивање и успостављање законитости на основу којих се могу израчунавати поједине карактеристике под условом да су испуњене одређене претпоставке. При разматрању знатног броја параметра, који су добијени приликом испитивања, оцењено је да за математичку анализу треба узети затезну чврстоћу, релативно издужење и електричну проводљивост. Ове карактеристике посматране су у функцији степена деформације који је имплицитно садржан у дебелини жице. У раду су наведене математичке формуле, дијаграми и табеле које се односе на вучену бакарну жицу у распону пречника од 8 mm до 0,06 mm. Аналитичке зависности изражавају законитости по којима се мењају вредности карактеристика хладно вучене бакарне жице у зависности од степена деформације.

M-III-19. ISTRAŽIVANJA TOKA MATERIJALA PRI KOSOM VALJANJU

I. MAMUZIĆ

Institut za metalurgiju, Sisak

Tok materijala pri razvaljivanju čaše na egaliziru u postupku proizvodnje bešavnih cijevi po Calmes-u je nedovoljno izučen. Ovaj tok (sukanje) materijala sada je istraživani pravljenjem pravolinijskih žljebova na vanjskoj i unutrašnjoj površini čaše, a zatim analizom dobijenih krivulja na cijevnici. Jednadžbe krivulja su određivane na osnovu proračuna na računaru UNIVAC 1106, posebno za laku, srednju i tešku prugu Valjaonice bešavnih cijevi Željezare Sisak. Istraživanja su pokazala da je tok materijala znatno veći na vanjskoj nego na unutrašnjoj površini cijevnice. Posmatrajući istovremeno jednadžbe vanjskih i unutrašnjih krivulja (polinome do desetog stupnja) na cijevnicama lake, srednje i teške pruge, uočava se njihovo međusobno odstupanje što znači da je tok materijala različit za svaki slučaj. Jednadžbe toka materijala pri egaliziranju imaju veliki praktični značaj, jer će se pomoću njih moći odrediti u nizu slučajeva na gotovim cijevima da li eventualno greška (pukotina) bilo na vanjskoj ili unutrašnjoj strani potiče od postupka prerade na egaliziru ili ne.

M-III-20. ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРИЈЕ АНАЛИТИЧКОГ ОДРЕЂИВАЊА ПРИТИСКА МЕТАЛА ПРИ ХЛАДНОМ ВАЉАЊУ ЦЕВИ

B. ТРМЧИЋ и B. МИЛЕНКОВИЋ

Ваљаоница бакра и алуминијума, Сеојно, и Технолошко-механички факултет, Београд

У процесу хладног ваљања цеви поступком пилгеровања силе су посебно значајни фактори. Изучавање сила омогућава упознавање понашања метала у зони деформације. Познавање зависности сила од других параметара процеса пилгеровања омогућује теоријску разраду технологије хладног ваљања бешавних цеви поступком пилгеровања. Стога су у раду обрађени елементи распореда сила и притиска метала на ваљке, могућности њиховог израчунавања и дата упутства за практичну примену.

M-III-21. UTJECAJ STUPNJA RAZMAKNUTOSTI POLUPROIZVODA NA KVALITETU ZAGRIJAVANJA I OPTEREĆENJE PODNICE KRUŽNE PEĆI

J. ČRNKO

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, OOUR Metalursko inženjerstvo, Sisak

U posljednje vrijeme javljaju se problemi u radu pojedinih kružnih peći valjaonice bešavnih cijevi MK Željezare Sisak. Oni se javljaju u „rastu” podnice zbog topljenja uloška. Osnovni razlog zbog kojeg se uložak topi je termički režim peći, koji se održava kao da peć radi punim a ne znatno manjim kapacitetom, a i ulaganje poluproizvoda. Posljedice takvog rada su gubitak materijala, otežan rad zbog rasta podnice i veći utrošak topline. U radu se pored termičkog režima razmatra utjecaj stupnja razmaknutosti poluproizvoda na kvalitetu zagrijavanja i opterećenje podnice na primjeru kružne peći za zagrijavanje uloška za program proizvodnje gotovih cijevi 4" do 7" vanjskog promjera.

М-III-22. УТИЦАЈ ПОСТУПКА КАЛИБРОВАЊА МАТРИЧНИХ ОТКОВАКА НА ЊИХОВ КВАЛИТЕТ

Љ. БОГДАНОВ

„Ковѝрес” МИН, Ниш

Поступак калибровања директно је повезан са предвиђеним технолошким процесом производње уз постављене захтеве квалитета производа технолошке опреме и капацитета. Хемијски састав материјала, примењени степен деформације облик откива и врста термичке обраде, као и експлоатационе карактеристике лимитирају опсег и параметре процеса. Појава допунских деформација изражена је присуством прскотина у откивцима кованим у калупу и дефинише крајњу границу примене овог поступка. Са овог гледишта површинско отврдњавање постаје најважније код ковања у калупу ауто и тракторских делова.

М-III-23. ТЕХНОЛОГИЈА СЛОБОДНОГ КОВАЊА КОЉЕНАСТИХ ОСОВИНА ЗА ПОМОЋНЕ ДИЗЕЛ МОТОРЕ МЕТОДОМ СМИЦАЊА ПОЈЕДИНИХ КОЉЕНА

Т. ПОЉАК

Рударско-механурички комбинат, Зеница

Технологија ковања кољенастих осовина веома много је напредовала последњих година тако да су нашле велику примјену методе RR (француска метода), (пољска метода по Taudens-у Ruth-у) као и модифициране методе у СР Њемачкој и Румунији. Све базирају на матрицираном и полуматрицираном ковању на посебним уређајима и калупима који се монтирају на пресе већих јачина, а постигнути су веома добри резултати мали додаци, краће вријеме машинске обраде и омогућен рад у серијама итд. У овом раду дата је међутим технологија слободног ковања кољенастих осовина са 8 кољена методом смицања појединих кољена без примјене скувих уређаја. Овом методом обезбеђује се непрекинути низ влакана, мањи су додаци и бржа израда у односу на технологију ковања увртањем појединих кољена. Метода смицањем појединих кољена може се уз одређене напоре примијенити и за израду неких других типова кољенастих осовина за помоћне дизел моторе, а примјену може имати у ковачницама које не посједују специјалне уређаје за ковање кољенастих осовина или у случају њиховог евентуалног квара.

М-III-24. КВАНТИФИКАЦИЈА УТИЦАЈА НЕКИХ КАРАКТЕРИСТИЧНИХ ПАРАМЕТАРА НА ИЗДРЖЉИВОСТ КОВАНИХ ВАЉАКА ЗА БЛУМИНГ — МАТЕМАТИЧКО СТАТИСТИЧКА АНАЛИЗА

Т. ПОЉАК и М. ШИЉ

Рударско-механурички комбинат, Зеница

Због специфичности рада и динамичких удара при ваљању полуфабриката на ваљачкој прузи Блуминг у Железари Зеница користе се углавном ковани ваљци. Од уграђених ваљака тражи се, да имају велику издржљивост, тј. способност да изваљају што већу количину ваљаног полуфабриката по милиметру истрошености пречника радног тијела. С обзиром да је веома велики

број фактора који утичу на издржљивост ваљака, како при производњи тако и при експлоатацији, приступило се је њиховој квантификацији путем рачунара математичко-статистичком анализом. Претпоставило се је да су програми термичке обраде били исти и да су услови при експлоатацији због немогућности евидентирања свих утицаја при ваљању били такођер исти за све ваљке. Овај рад резимира резултате истраживања извршених на извјесном броју кованих ваљака произведених у Жељезари Зеница. За ту сврху било је неопходно извршити одређени број математичко статистичких анализа путем рачунара које су послужиле за одређивање функционалне зависности између издржљивости ваљака током експлоатације и неких утицајних фактора као што су хемијска анализа, тврдоћа, механичка својства и слично. Коначни резултати истраживања потврђују искуства из праксе, а уједно дају јаснију слику о могућностима кориштења рачунара за унапређење технологије производње у ширим оквирима.

СЕКЦИЈА IV. ФИЗИЧКА МЕТАЛУРГИЈА И РАЗВОЈ МАТЕРИЈАЛА

M-IV-1. ISTRAŽIVANJE RASTVARANJA I PRECIPITACIJE NIOBIJEVOG KARBONITRIDA U NISKOUGLJIČNOM Mn-C ČELIKU I NJEHOVOG UTICAJA NA TRANSFORMACIJU I REKRISTALIZACIJU AUSTENITA

F. VODOPIVEC i M. GABROVŠEK

U mikrolegiranim čelicima nastaje pored niobijevog karbonitrída, koji se taloži iz austenita i ferita, niobijev karbonitrid neposredno iz taline. Ovaj karbonitrid je bogat dušikom i praktički je netopiv u čeliku kod zagrijavanja prije tople prerade. Niobij vezan u tom karbonitridu nema uticaja na osobine čelika. Niobij u čvrstom rastvoru zadržava izotermnu transformaciju austenita zbog preraspodele na graničnoj površini austenit ferit, u toku transformacije. Prethodno istaloženje niobija i deformirano stanje austenita ubrzavanju transformaciju. Kombinacijom prerade kod više temperature i toplotne obrade moguće je ostvariti u mikrolegiranom čeliku sličnu mikrostrukturu kao i kontroliranom preradom kod niže temperature i normalizacijom. Prethodno iztaloženje niobija u obliku karbonitrída ugodno utiče na mikrostrukturu mikrolegiranih čelika posle normalizacije.

M-IV-2. ПРИЛОГ РЕШАВАЊУ ПРОБЛЕМАТИКЕ ИЗОЛАЦИЈЕ И ОДРЕЂИВАЊА КАРБОНИТРИДА У МИКРОЛЕГИРАНИМ КОНСТРУКЦИОНИМ ЧЕЛИЦИМА

A. ОСОЈНИК, Т. ЛАВРИЧ и Ф. ВОДОПИВЕЦ

Металуршки институт, Љубљана

Овај рад обухвата студиј методике хемијске и електрохемијске изолације карбонитрида ванадијума и ниобијума у микролегираним конструкционим челицима различите термичке обраде. Највише проблема показало се код одређивања честица мањих димензија, који се излучују код нижих температура загревања челика због мање стабилности излучених фаза у различитим хемијским агенсима и због губитака код филтрације. Експериментални рад извршен је на серији термичко обрађених узорака челика квалитете Nioval 47 у Niobal 43 код температура загревања 550°—1300°С. Испитивања су обухватала студиј стабилности излучених карбонитрида у различитим хемијским реагентима, односно електролитима, употребљеним за хемијску односно електролитичку изолацију, упоређивање резултата код употребе различитих филтрирних средстава, одређивање величине честица излучених фаза те одређивање количине карбонитрида у односу на термичку обраду челика.

M-IV-3. ИЗУЧАВАЊЕ ФАЗНИХ ТРАНСФОРМАЦИЈА ПРИ ПОПУШТАЊУ CrNiMoV ЧЕЛИКА ЗА УТОПЕ

С. ЂОРЂЕВИЋ

Металуршки факултет, Зеница

Анализирани су услови карбидних трансформација на основу квантитативних хемијских резултата и метода дифракције. Посебно су анализиране карбидне фазе M_3C и M_7C_3 и угврђени услови дестабилизације карбида M_3C и формирања M_7C_3 . На ове процесе има одлучујући утицај садржај хрома у челику, који одређује кинетику дестабилизације карбида M_3C при истом садржају других легирајућих елемената и истом термичком третману.

М-IV-4. КИНЕТИКА ОТПУШТАЊА НЕХРЂАЈУЋЕГ ХРОМНОГ ЧЕЛИКА У ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОДРУЧЈУ ПОЈАВЕ СЕКУНДАРНОГ ОТВРДЊАВАЊА

Б. БОЖИЋ и Н. ВИДОЈЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Нехрђајући хромни челик са 0,35% С и 14,53% Сг отпуштан је у температурном подручју појаве секундарног отврдњавања, у току времена које се кретало до 192 часа, при чему је отпуштање на одабраним температурама изведено како под стандардним условима, тако и после каљења, нискотемпературног отпуштања и хладне пластичне деформације. Утврђено је да температуре отпуштања одређује појаву и већу или мању међусобну развојеност различитих процеса који се одигравају при отпуштању испитиваног челика и да израчуната вредност енергије активације процеса секундарног отврдњавања одговара активационој енергији за дифузију хрома у α -железу. Истовремено је утврђено да хладна пластична деформација која претходи отпуштању доводи до извесног убрзавања издвајања специјалних карбида хрома, при чему густина карбидног талога расте са степеном деформације. Примењени вид термомеханичке обраде под одређеним условима обезбеђује виши ниво тврдоће у поређењу са стандардним отпуштањем.

М-IV-5. ИСТРАЖИВАЊА КАРБИДНИХ ФАЗА У ЛЕДЕБУРИТНИМ ЧЕЛИЦИМА

Т. ЛАВРИЧ, Ф. ГРЕШОВНИК и Ф. ВОДОПИВЕЦ

Металуршки институт, Љубљана

У оквиру овог рада саопштава се о идентификацији карбида у ледебуритним челицима са 1,5 до 2,0% С и 12% Сг. У ту сврху одабрано је шест челика, са сличним основним саставом а различитим додацима угљика, ванадија, молибдена и волфрама. Сви челици били су меко жарени, каљени код 900, 980, 1040, 1120 и 1200°C, као и накнадно попуштани код 200 и 550°C. Карбидна фаза била је изолирана потенциостатском методом, добијени карбидни изолат испитиван с обзиром на количину, на хемијски састав и структурни састав. Од истих узорака челика извршена су испитивања путем електронске микроскопе. Испитивања обухватала су и анализу у матрици раствореног дела легирајућих елемената и прерасподелу истих између карбидне фазе и основне масе с обзиром на различиту термичку обраду челика.

М-IV-6. КОНТИНУИРАНО ОТПУШТАЊЕ ВИСОКОХРОМНИХ ЧЕЛИКА

Н. ВИДОЈЕВИЋ и Н. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Процес континуираног отпуштања низа високохромних челика мартензитног типа праћен је дилатометријским путем и при томе је употребљено понашање испитиваних челика под одређеним условима отпуштања. Постигнути резултати показују да дилатометријска метода омогућава успешно праћење процеса отпуштања испитиваних челика, упркос дилатометријским ефектима

који у неким стадијумима отпуштања нису довољно изражени. Разлике у понашању испитиваних челика које су последица њиховог различитог састава испољавају се како у температурном подручју у коме се јављају поједине аномалије на дилатометријској кривој отпуштања и постигнутим дилатометријским ефектима, тако и у одсуствовању одређених аномалија и појава специфичних.

М-IV-7. ДИЛАТОМЕТРИЈА ОТПУШТАЊА НЕРЂАЈУЋЕГ ХРОМНОГ ЧЕЛИКА

Б. ГРУЈИЋ, Н. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ и Н. ВИДОЈЕВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Ослањајући се на резултате постигнуте при дилатометријском праћењу континуираног отпуштања низа нерђајућих хромних челика мартензитног типа, истраживања предвиђена овим радом обухватила су детаљно дилатометријско испитивање континуираног и изотермалног отпуштања одабраног челика (С.4771), при чему су варирани одређени параметри каљења и отпуштања. Тако су при континуираном отпуштању варирани температура аустенитизација и крајња температура отпуштања, а при изотермалном отпуштању — температура аустенитизације, температура отпуштања и време отпуштања. Потврђен је утицај температуре аустенитизације на поједине стадијуме отпуштања испитиваног челика. Истовремено је утврђено да на секундарну аустенитно-мартензитну трансформацију, која се јавља при хлађењу после отпуштања, поред температуре аустенитизације битан утицај имају и температурно-временски услови отпуштања.

М-IV-8. ПОПУСТНА КРТОСТ ЧЕЛИКА СА 9% Ni

Ј. ЖВОКЕЉ

Металушки институт, Љубљана

Утврђено је да челик који садржи 9% Ni и обично 0,5—0,7% Mn показује такозвану попустну кртост. Ова осетљивост жилавости прелома на температуру попуштања нестаје ако челик садржи мање од 0,3% Mn. Појава кртог прелома, који је последица попуштања изостаје исто тако и код челика који садржи мање од 0,04% C. У овим испитивањима су употребљене разне методе међу којима класични покуси одређивања жилавости, микрофрактографска испитивања и непосредно посматрања преломних површина помоћу растер микроскопа.

М-IV-9. TERMOMEHANIČKA OBRADA NADEUTEKTOIDNOG ČELIKA

М. FRANZ

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Različitim toplinskim i termomehničkim obradama nadeutektoidnog čelika sa 1,4w/o C i 1,45w/o Cr varirana je raspodjela karbidne faze u martenzitnoj matrici. Samo toplinska obrada u $\gamma + Fe_3C$ — području dovodi do izlučivanja karbida na granici zrna te pojavu Widmannstätten-ove strukture. Prilikom gašenja nastaju

mikrorisevi. Tako obrađen čelik ponaša se idealno krhko. Termomehanički obrađen čelik u istom temperaturnom području sa stupnjem deformacije $\epsilon > 0,7$ ($\epsilon > 50\%$) te popušten pri temperaturi između 210° i 320°C sadrži finu disperziju karbidnih čestica u martenzitnoj matrici. Čelik takove strukture u usporedbi s onom samo toplinski obrađenom pokazuje granicu tečenja reda veličine 3000 MPa te prekidnu istezljivost $\sim 3\%$, što jasno govori o prednostima termomehaničkog postupka. Ovakva mehanička svojstva mogu se usporediti sa mehaničkim svojstvima visoko legiranih, znatno skupljih mara ging čelika.

M-IV-10. ПРОЦЕСИ СТАТИЧКЕ И ДИНАМИЧКЕ РЕКРИСТАЛИЗАЦИЈЕ У ФЕРИТНОМ И АУСТЕНИТНОМ ЧЕЛИКУ

А. КВЕДЕР

Металуршки институт, Љубљана

На посебно израђеној направи за торзионо деформирање узорака, која омогућава деформирање на температурама до 1200°C са великим распонем брзина деформирања и тачно одређеним начинима хлађења узорака после деформирања, изведена су истраживања процеса статичке и динамичке рекристализације код високих температура. Материјали су били феритни челик Fe3Si и аустенитни челик 18Cr10Ni. За челик 18Cr10Ni било је установљено, да кинетика статичке рекристализације одговара Аврамијевој функцији, а зависност почетка рекристализације t_x од брзине деформирања $\dot{\gamma}$ изражена је једначином $t_x = m \cdot \dot{\gamma}^n$. Количина рекристализираних кристалних зрна није зависна од брзине деформирања. Тај челик се после деформирања не опоравља и једини процес омекшавања је рекристализација. Код малих брзина деформирања и виших температура могућа је и динамичка рекристализација. Челик Fe3Si се после деформирања интензивно поправља, што несразмерно продужава почетак статичке рекристализације. Код виших температура или малих брзина деформирања нема статичке рекристализације и остаје једини процес омекшавања челика. Челик Fe3Si ни у којим условима деформирања не рекристализира динамички.

M-IV-11. ИСПИТИВАЊЕ ХАБАЊА ЛИВЕНОГ Cr—Mo—V ЧЕЛИКА

Љ. НЕДЕЉКОВИЋ и М. ГАЈОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Хабање као феномен разарања површине материјала и преглед постојећих класификација типова хабања. Прихватање поделе по механизму разарања површине на атхезионо, абразионо, корозионо и хабање замарањем. Аспекти примене алатног Cr—Mo—V челика за рад на топло као конструкционог материјала отпорног на хабање у критичним радним условима. Равнотежне структурне карактеристике овог челика. Металографске карактеристике полазних, термички обрађених ливених структура. Експериментални методи испитивања хабања. Кинетичке криве добијене хабањем на Амслеровој машини и морфологија хабане површине посматрана на растер електронском микроскопу.

М-IV-12. ИСПИТИВАЊЕ ФАКТОРА КОЈИ УТИЧУ НА СПОСОБНОСТ ПРИГУШИВАЊА СИВОГ ЛИВА

Д. СТАНКОВИЋ

Машински факултет, Нини

Једно од важних својстава конструкционих материјала је њихова способност да пригушују осцилације. Овом својству материјала се у последње време придаје све већи значај, а што је, пре свега, повезано са све строжијим захтевима који се постављају у експлоатацији и потребом тачнијих прорачуна елемената конструкција и машина, нарочито оних, који су у раду изложени дејству променљивих напрезања. Многи делови разних машина израђују се од сивог лива, управо захваљујући његовој високој способности да пригушује осцилације. У раду је испитиван утицај еквивалента угљеника, дебљине зида пробних тела и амплитуде напона на ефекат пригушивања сивог лива. Резултати испитивања омогућили су да утврди степен утицаја испитиваних фактора.

М-IV-13. МЕСТО И УЛОГА МЕТАЛУРГИЈЕ И МЕТАЛУРШКОГ ЗНАЊА У МЕТАЛОПРЕРАЂИВАЧКОЈ ИНДУСТРИЈИ

Ч. ДОСТАНИЋ

Индустрија „14. Октобар“, Крушевац

Успех привређивања у металопрерађивачкој индустрији је везан великим делом и за рационалан избор и коришћење материјала (производа железара и сл.) и рационалан избор методе прераде и обраде тога материјала све до уградње у машину — финални производ. У томе подручју деловања се налази место и задатак металурга и металургије у интердисциплинарној подели рада. Неколико обрађених примера и нових решења везаних само за методе површинског отврдњавања машинских делова показује колико је неопходно присуство металурга у машинградњи и металопрерађивачкој индустрији од фазе пројектовања и конструкције до производње и контроле производа. Слични примери и резултати у пракси могли би се навести и код развоја и пројектовања нових материјала за конструкцију, нових метода контроле процеса, ливења, ковања, металургије заваривања и лабораторија где се ангажују преваходно металурзи у машинским и металопрерађивачким индустријама, па и у Индустрији „14. Октобар“, Крушевац.

М-IV-14. НЕКА ИСКУСТВА У ПРИМЈЕНИ АУТОМАТИЗОВАНОГ QUANTIMET-A У ИСПИТИВАЊУ НЕМЕТАЛНИХ УКЉУЧАКА

Х. БАБАХМЕТОВИЋ

Металуршки институт, Зеница

Конвенционалне класичне методе за оцјену чврстоће челика су бројање и мјерење свих пропорција укључака у сваком пољу, што је јако спор и заморан посао, или поређење са стандардним скалама (JK, ASTM, ГОСТ, Diergarten и др.), што подлијеже субјективним оцјенама и грешкама. Развој технике тражи све брже, уједно и прецизније методе испитивања. Нови аутоматски уређај, Quantimet 720, набављен у Институт крајем 1974. године, задовољава тим захтјевима: (велика брзина мјерења, већа тачност и репродук-

тивност резултата, искључење субјективних утицаја). У реферату је дат кратак опис уређаја и његов принцип рада, уз основне техничке карактеристике, као преглед параметара који се из добијених података могу добити мјерењем и рачунским путем. Изнесени су неки примјери практичног испитивања неметалних укључака (одређивање површине, броја, просјечне величине, фактора облика и расподјеле по величини рачунско представљање ЈК или ASTM скале без субјективних грешака, уз друге статистичке информације комбинацијом разних мјерења итд.) и дати приједлози за даља металуршка истраживања.

М-IV-15. ОДРЕЂИВАЊЕ НЕМЕТАЛНИХ УКЉУЧАКА У КОНТИНУИРАНО ЛИВЕНИМ СЛАБОВИМА

Б. НЕДЕЉКОВИЋ и Д. ПОПОВИЋ

Металуршки комбинат Смедерево, Смедерево

Квалитет умирених челика карактеришу хемијски састав, компактност и хомогеност унутрашњих зона, неметални укључци и чистоћа површине. Проучавање неметалних укључака, односно одређивање њихових карактеристика и порекла, уз праћење технолошких параметара при производњи и ливењу има за циљ смањење степена запрљаности челика неметалним укључцима. Преимућство челика континуирано ливеног у слаbove над челиком ливеним у кокиле је у равномерности распореда неметалних укључака по величини слаба и у смањењу количине сулфидних укључака. Најнепожељније је присуство алуминатних гнезда. Одређивање неметалних укључака у ливеном челику методом поређења је могуће радити само ако постоје скале — еталони. У Металуршком комбинату Смедерево су урађени интерни еталони за одређивање неметалних укључака у нискоугљеничним челицима ливеним у слаbove димензије 200X1020 mm. Они обухватају глобуларне оксиде, оксисулфидне укључке и алуминатна гнезда. Сваки од еталона има 5 степена запрљаности и стварне величине појединих или групе укључака (у микронима).

М-IV-16. ЕЛЕКТРОНСКОМИКРОСКОПСКО ИСПИТИВАЊЕ КОРОЗИОНИХ ФАЗА КОД НИСКОЛЕГИРАНИХ ЧЕЛИКА ОТПОРНИХ НА АТМОСФЕРСКУ КОРОЗИЈУ

С. МАРКОВИЋ

Металуршки факултет, Зеница

Технички развој је већ одавно омогућио да се корозија површине метала смањи уз помоћ већ створеног продукта корозије као нпр. код бабра, алуминијума и др. Нисколегирани челици отпорни на атмосферску корозију остварују постојаност на сличан начин, јер се након одређеног времена, обично за двије године, на површини формира танак корозиони слој, који онемогућава даљу корозију или је своди на минимум. Испитивање састава таквог корозионог слоја био је предмет истраживања овог извјештаја при чему се посебна пажња посветила идентификацији корозионих фаза помоћу електронског микроскопа. У циљу идентификације корозионих фаза коришћена је трансмисиона техника посебно припремљених узорака (праха и фолије). Електронском дифракцијом одређено је присуство: лепидокрокита, гетита и магнетита. Осим тога, за челике који су били излагани утицају индустријске атмосфере, добијени су електронограми који указују на могућност присуства хлорида и базних фосфата.

M-IV-17. ПРИМЕНА ДЕТЕКТОРА ТРАГОВА У МЕТАЛУРГИЈИ

Р. ИЛИЋ, М. НАЈЖЕР, Ј. РАНТ и А. ПОДГОРНИК

*Institut „Jožef Stefan”, Ljubljana
i VTO Oddelak za montanistiko FNT, Univerza v Ljubljani*

Приказан је кратак преглед различитих ауторадиографских техника, које темеље на употреби детектора трага. Дискутирана је могућност развоја нових метода, које би биле употребиве за металуршке апликације. Детаљно је описано побољшање једне ауторадиографске методе која темељи на употреби филма LR 115 за детекцију трагова од ^{10}B (n, α) ^7Li реакције. Главне карактеристике методе су висока просторска резолуција од $4 \mu\text{m}$ и висока осетљивост од неколико ррт. Могућности методе су илустриране ауторадиограмима бора у микроструктурама неких легура алуминијума и алатном челику.

M-IV-18. СТРУКТУРА, МОДИФИКАТОРИ И ЊИХОВ РАСПОРЕД КОД КОНТИ ЛИВЕНЕ ТРАКЕ КВАЛИТЕТА А1-99,5

П. ВУКСАНОВИЋ

Институт за алуминијум, Титоград

Реферат обрађује значај појава хемијске нехомогености код алуминијума, која се најчешће појављује код очвршћавања метала. Отклањање тих нехомогености један је од основних задатака ако желимо постићи захтијевани квалитет материјала. У овом случају обрађени су примјери конти ливене траке квалитета А1-99,5 са различитим садржајем модификатора. Поред хемијског састава на узорцима траке обрађена је структура, распоред елемената и извршене су рендгенске анализе. Приказан је ефекат присутности Тi и В у металу, што је посебно изражено код садржаја титана изнад 0,036%. Поред утицаја садржаја модификатора на регулацију величине кристалног зрна, њихов ефекат одражава се и на садржај фаза са Тi и В и на понашање механичких особина алуминијумске траке.

M-IV-19. ПРИЛОГ МЕТАЛОГРАФСКОЈ АНАЛИЗИ ТЕКСТУРЕ АЛУМИНИЈУМА

Д. МИХАЈЛОВИЋ, З. ЦВИЈОВИЋ и А. МИХАЈЛОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Винча — Београд

Расподела оријентација у поликристалном алуминијуму одређена је једноставно и брзо применом поступка анодне оксидације и бојења анодног филма. За побољшање контраста боја различито оријентисаних зрна коришћено је поларизовано светло и метода интерферентног фазног контраста по Номарском. Техником развијања фигура нагривања одређен је однос између интерферентне боје или фазне промене рефлектованог светла и оријентације посматраног зрна. Описане технике се могу корисно применити за испитивање текстуре у алуминијумском лиму.

M-IV-20. УТИЦАЈ БРЗИНЕ ОЧВРШЋАВАЊА НА МИКРОСТРУКТУРУ ЛЕГУРА Al—Mg—Zn—(Cu)

А. МИХАЈЛОВИЋ, Д. МИХАЈЛОВИЋ и З. ЦВИЈОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Винча — Београд и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитиван је утицај великих брзина хлађења растопа легура Al—Mg—Zn—(Cu), различитог садржаја легирајућих елемената и степена чистоће, на микроструктуру ливеног стања. Утврђено је да се повећањем брзине хлађења до 2×10^3 °C/sec може постићи растојање између дендритних грана реда 10 μm. Ефекат уситњавање расте са порастом садржаја легирајућих елемената. Микроструктурна анализа показује да се овим брзинама хлађења постижу ефикасне промене у морфологији издвајања интерметалних фаза али да се фазни састав легура не мења.

M-IV-21. КИНЕТИКА ТЕРМИЧКОГ ТАЛОЖЕЊА У ЛЕГУРИ Al — 5% Zn — 2% Mg

Г. АВРАМОВИЋ-ЦИНГАРА и А. МИХАЈЛОВИЋ

Факултет Техничких наука, Нови Сад и Технолошко-металуршки факултет, Београд

На легури алуминијум — 5% Zn — 2% Mg примењен је режим континуираног загревања са првог на други степен термичког таложења. Кинетика таложења праћена је мерењем тврдоће и промена у микроструктури легуре. Нејено је да тврдоћа легуре расте са смањењем брзине загревања. Трансмисионом електронском микроскопијом испитивана је величина и морфологија честица. На свим температурама другог степена термичког таложења тврдоћа легуре расте са пречником честица. Максималној тврдоћи, међутим, одговара пречник талога од око 75 Å, за све брзине загревања. Разлика у максималним тврдоћама легуре за разне брзине загревања објашњава се променом густине талога.

M-IV-22. АКТИВАЦИОНА ЕНЕРГИЈА ЗА ДИСКОНТИНУИРАНО ПОПУШТАЊЕ У ЛЕГУРИ AlZn6

М. ГРУЈИЧИЋ, Ђ. ДРОБЊАК и М. ЈОВАНОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитан је утицај температуре (испод 20°C) на појаву дисконтинуираног попуштања у легури AlZn6. Резултати показују да се критични степен деформације при коме започиње дисконтинуирано попуштање, ϵ_c , повећава са снижењем температуре Т. При константној брзини деформације, ϵ , зависност $\log \epsilon_c$ од $1/T$ се може апроксимирати са две праве линије од којих једна важи за температуре изнад а друга за температуре испод -26°C . На основу зависности $\log \epsilon - 1/T$ и $\log \epsilon T - 1/T$ одређене су активационе енергије за дисконтинуирано попуштање E_{SY} , чије су вредности 0,61 (0,69) eV за високотемпературну и 0,47 (0,53) eV за нискотемпературну област. Вредност $E_{SY} \sim 0,61$ (0,69) eV је нешто мања од активационе енергије за кретање појединачних празнина у Al. Ако се претпостави да се ова разлика јавља због постојања везивне енергије између раствореног атома Zn и празнине, онда се може

закључити да су носиоци дифузије на температурама изнад -26°C комплекси: празнина-растворени атом Zn. Вредност $E_{8\gamma} \sim 0,47 (0,53) \text{ eV}$ је блиска активационој енергији кретања парова празнина у Al па се може предпоставити да су на температурама испод -26°C носиоци дифузије комплекси састављени од пара празнина и једног или више растворених атома Zn.

M-IV-23. КАРАКТЕРИСТИКЕ ИНТЕРМЕТАЛНЕ ФАЗЕ У СИСТЕМУ Cu—Be—Ni—Zr

О. НЕШИЋ и **А. МИХАЈЛОВИЋ**

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча

Трансмисионом електронском микроскопијом испитивано је ојачавање у легури Cu—Be—Ni—Zr са малим садржајем легирајућих компоненти. Термичким таложењем на температурама и у временским интервалима оптималним за механичке особине ове легуре, и најпогоднијим за издвајање одговарајуће величине честица за електронску микроскопију нове фазе, праћено је таложење нове фазе и електронском дифракцијом одређена је структура и параметар решетке. Нова фаза је кубне површински центриране решетке са параметром $a=6,7 \text{ \AA}$.

M-IV-24. УТИЦАЈ ПРЕТХОДНЕ ДЕФОРМАЦИЈЕ НА КИНЕТИКУ ТАЛОЖЕЊА У ЛЕГУРАМА Cu—Be

М. ЈОВАНОВИЋ, **Б. БУРИЋ** и **Б. ДРОБЊАК**

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча и Технолошко-металуришки факултет, Београд

Испитан је утицај претходне деформације на кинетику разлагања пресићеног чврстог раствора у легурама Cu—1.5% Be и Cu—2% Be. У ниско-температурној области у којој термичко таложење започиње издвајањем G. P. зона претходна деформација доводи до приметног успоравања процеса таложења. Узрок томе је битно смањена концентрација празнина унетих деформацијом услед појаве покретних дислокација које представљају поноре за празнине. У области виших температура не долази до промене кинетике таложења у односу на недеформисано стање.

M-IV-25. ПРОМЈЕНА ТЕКСТУРЕ МЕСИНГАНИХ ТРАКА У ЗАВИСНОСТИ ОД ТЕМПЕРАТУРЕ ЖАРЕЊА И СТЕПЕНА ДЕФОРМАЦИЈЕ

Б. ПЕРОВИЋ

Рударско-металуришки факултет, Бор

Испитивана је текстура трака од месинга CuZn28 изваљаних са 65 и 93,3% редукције жарених на 400, 500 и 600°C. У раду су приказане поларне фигуре {111} и {100} добијене рентгенографски мјерењем интезитета дифрактованих зрака. Из поларних фигура произилази да са повећањем температуре жарења од 400, на 500 и 600°C расте степен оријентисаности кристалних зрна а такође се мијења и тип текстуре. У тракама изваљаним са средњим и високим степеном деформације, при жарењу на истој температури, настале су различите текстуре. На свим температурама образовала се сложена текстура састављена од двије или три компоненте које су неједнако заступљене.

M-IV-26. УТИЦАЈ NH_4Cl НА ОСОБИНЕ ЛЕГУРЕ ЗА РЕШЕТКЕ СТАРТЕРСКИХ ОЛОВНИХ АКУМУЛАТОРА

Б. И. МИЛОСАВЉЕВИЋ и И. Д. ДОРОСЛОВАЧКИ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

У циљу тражења нових могућности побољшања особина Рb-легури за решетке стартерских оловних акумулатора, у раду је испитиван утицај рафинације са амонијум-хлоридом на особине ове легуре. Константовано је да рафинација са малим количинама NH_4Cl смањује губитке на Sb и As у току топљења, мења структурне карактеристике легуре и побољшава у извесној мери њене механичке и корозионе особине.

ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О МЕТАЛУРГИЈИ

ИНДЕКС АУТОРА

- Аврамовић-Цингара, Г. 66
Аврамовски, Ђ. 43
Антић, М. 35, 35, 38, 38, 39, 39, 39, 49,
49,
Арсов Х. 42, 43, 44
Ацев, М. 51
- Бабахметовић, Х. 46, 63
Батиница, К. 47
Бел, Х. Б. (Bell H. B.) 33, 33
Богданов, Љ. 57
Божић, Б. 60
Блажовић, З. 47
Блечић, С. 50
Бранковић, М. 47
Будимир, И. 43
- Васиљевић, Б. 32
Видојевић, Н. 60, 60, 61
Витек, Р. (Wittek, R.) 50
Водопивец, Ф. 59, 59, 60
Врачар, Р. 34, 35, 36
Врвић, М. М. 34
Вујовић, В. М. 34
Вучетић, Ј. И. 34
Вујошевић, В. 40
Вуксановић, П. 65
Вучуровић, Д. 30, 36, 37 49
- Габровшек, М. 59
Гајовић, М. 62
Гаковић, Н. 30
Грешовник, Ф. 60
Грујић, В. 61
Грујић, М. 66
- Дачић, Б. 35, 39, 39, 40
Девеџић, В. 52
- Добовишек, В. 38
Добровић, М. 47
Додок, Р. 54
Дорословачки, И. Д. 68
Достанић, Ч. 63
Дракић, М. 40
Дробњак, Ђ. 53, 66, 67
- Дулић, Н. 54
Ђорђевић, С. 59
Ђурић, В. 67
Ђурковић, Б. 36, 36, 37
Ђурковић, Д. 37
Ђуровић, М. 53
- Жвокељ, Ј. 61
Живковић, Ж. Д. 38
Жумберковић, В. 46
- Илић, И. 34, 35, 37
Илић, Р. 65
- Јанчић, М. 52
Јовановић, М. 31, 66, 67
Јовановић, Н. 42
Јорданов, М. 50
- Кведер, А. 62
Кецман, В. 54
Кнежевић, Р. 50, 51
Кнежевић, Ч. 30
Ковачевић, Р. 50
Ковачич, В. 44
Кончар-Ђурђевић, С. 40, 49
Короушић, Б. 45
Костић, Г. 54
Крајцар, Ј. 44

Лаврич, Т. 59, 60
Лазих, Р. 53, 54

Љубојевић, Р. 48

Малчић, С. 53
Мамузић, И. 56
Марковић, С. 64
Матијашевић, С. М. 48
Миленковић, В. 54, 56
Милосављевић, Ђ. И. 68
Милутиновић, О. 43
Михајловић, А. 65, 66, 66, 67
Михајловић, Д. 65, 66
Михајловски, М. 43
Михаловски, М. (Michalowski, M.) 47
Мишковић, В. 52, 53, 54
Мишковић, Н. 52, 53, 55
Мојсов, К. 42

Најжер, М. 65
Начевски, Н. 36
Недељковић, Љ. 45, 62
Недељковић, В. 64
Нешић, О. 67
Никачевић, М. 54
Ников, Н. 43, 44
Николић, З. 55, 55
Николчов, Г. 44
Нововић-Симовић, Н. 60, 61

Осојник, А. 59

Павлидис, Х. (Pavlidis, Chr.) 51, 51
Павловић, П. 41
Паулин, А. 31
Перовић, В. 67
Петровић, И. 52
Подгорник, А. 65
Полухин, П. М. 29
Пољак, Т. 57, 57
Поповић, Д. 64
Поповски, Ј. 42, 42
Пошкуло, Н. 47
Прешерн, В. 43

Радовановић, М. 40
Радоњић, Ј. 52
Раић, В. 53
Раић, Ј. 65
Ромхањи, Е. 52, 53
Роша, А. 47

Саква, В. (Sakwa, W.) 30
Синадиновић, Д. 34, 35
Скварадовски, Е. (Skwaradowski, E.) 47
Смајић, Н. 46
Софреновић, Р. 54
Спасић, М. 30, 38, 38, 39 40
Станковић, Д. 63
Станковски, В. 42, 43, 44, 50, 50, 51
Стевановић, В. 47

Талески, Ж. 42
Тасев, М. 51
Томовић, М. Н. 48
Трмчић, В. 56
Турк, Р. 51

Ђирић, Ј. 42

Филиповска, Н. 33, 33

Франц, М. (Franz, M.) 61
Франц-Штерн, Р. (Franz-Stern, R.) 45
Функе, П. (Funke, P.) 50, 50, 51, 51
Хорнбоген, Е. (Hornbogen, E.) 29

Цвијовић, З. 65, 66
Цвијовић, Љ. 37
Цвијовић, Р. С. 49
Цвијовић, С. Д. 49
Цоловић, Н. 39, 39, 40, 49, 49

Чавић, А. 30
Чижман, В. 51
Чоп, М. 44
Чрнко, Ј. 56

Шалић, Ј. 32
Шил, М. 57
Шотра, Р. 41

YUGOSLAV SYMPOSIUM ON METALLURGY

ABSTRACTS

PLENARY LECTURES

I. MICROSTRUCTURE AND STRENGTH OF METALLIC MATERIALS

E. HORNBOGEN

Institut für Werkstoffe, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany

The yield stress of a metallic material characterizes its resistance against plastic deformation. It can be well understood on the basis of the dislocation theory. This knowledge can be applied to the development of high strength alloys. This is not the case for the second property which is contained in the term strength: the resistance against crack growth. It is attempted to consider the deformation processes that take place at the crack tip as they are determined by the microstructure. The following phenomena and their combinations have to be considered:

1. Inhomogeneity of slip in crystallites
2. Inhomogeneity of plastic deformation at grain boundaries
3. Martensitic transformation during deformation
4. Separation of incoherent interfaces between hard particles and a ductile matrix
5. Cleavage transcrystalline and along grain and phase boundaries.

With several individual mechanisms it will be demonstrated how a quantitative correlation can be derived between microstructure and critical (fracture toughness) and sub-critical (fatigue) crack growth. From this, in turn, principles can be derived for the optimization of microstructures in respect to a certain mode of crack propagation. Finally, the interdependence of yield stress and resistance to crack propagation is treated, because in structural materials an optimum of both properties is desired. It will be discussed what the present possibilities are, to define the optimum microstructure for this purpose.

IV. CONTEMPORARY TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF STEEL PRODUCTION

N. GAKOVIĆ and A. ČAVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The actual state of world iron and steel production. Basic ways of steel-making relative to raw materials and to types of iron and steel works. Energy consumption in steel production. Iron ores. Contemporary ironmaking and its further development. Direct reduction. Outlook for use of nuclear energy. Steelmaking processes. Top blowing oxygen steelmaking process and its derivatives. Bottom blowing oxygen steelmaking. Electric furnace steelmaking. Ladle metallurgy. Special steelmaking processes. Continuous refining. Continuous casting.

V. NEW PROCESSES IN NONFERROUS METALLURGY**M. SPASIĆ, D. VUČUROVIĆ and Č. KNEŽEVIĆ***Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University*

Lately there have been new processes in a non-ferrous metallurgy which will have an important influence on its future development. An application of air enriched with oxygen and technical oxygen are used for intensification of many processes in metallurgy of copper, lead, zinc, and nickel. Special attention has been paid to continuous processes of copper production — Noranda, Mitsubishi, Worcra, etc., direct process of lead and zinc production — KIVCET-CS, solvent extraction process of copper from solution, jarazit process in metallurgy of zinc, etc.

ABSTRACTS OF PAPERS

SECTION I. NON-FERROUS EXTRACTIVE METALLURGY

M-I-1. TENDENCIES IN DEVELOPMENT OF NON-FERROUS METALLURGY IN THE WORLD AND IN YUGOSLAVIA

A. PAULIN

Faculty of Natural Sciences and Technology, Ljubljana University

According to its mineral resources Yugoslavia is among the richest areas in Europe. From the prehistoric times, through the Middle Age till now, the development of metallurgy can be followed through archeological findings and written documents. The lowering of the quality of the primary raw materials, insufficient resources of the raw material and energy, as well as the strict regulations on environmental protection, have an influence on the further development of non-ferrous extractive metallurgy. The existing technology is being improved and new technologies are developed. A review of technological development is given. It can be seen that the country follows the world development. The transfer of foreign technology and the beginning of operation of new plants do not mean the end of our endeavours to improve the technology, but only the starting point. After a complete mastering of the technology, it should be constantly improved using our own knowledge and innovations. Reviews of production and investments in non-ferrous metallurgy worldwide and in Yugoslavia show a constant increase in this industrial branch. The share of Yugoslav non-ferrous metallurgy is about 1.4% of the world and about 6.2% of the European. In the next five years Yugoslavia intends to invest about 2.8% of the \$ 30,000 millions, which are the world investments.

M-I-2. NEW TECHNOLOGY AND PLANTS FOR LEAD WINNING

M. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Present requirements for a greater emphasis on a rational use of both raw materials and energy, and particularly of environmental protection, have initiated research in order to develop a new technology of lead production from the primary raw materials, the ore and concentrate. The present production of primary lead is based mainly on the standard two-stage technological process: the oxidizing roasting of the concentrate in agglomeration machines, and by the reducing smelting of the agglomerate in shaft furnaces. This technological process is characterized by a large quantity of lead and inert material in recirculation, process gases with lead dust, and the complexity of the plant of a relatively large size. This makes the process

less economical. A direct smelting of the concentrate offers possibilities for a production of primary lead in a single-phase technological process with a better utilization of the heat of exothermal reactions, more adequate separation of useful mineral substances, better construction of the plant, and a cleaner working area and environment. The purpose of these investigations was to find the best technological solution of the plant design. Some of these investigations are in the stage of industrial application and the other ones are on the way to reach that phase. Their technological and technical characteristics are presented.

M-I-3. LEAD DEZINCIFICATION IN A FLUO-REACTOR AND THE REFINING OF THE OXIDES OBTAINED

L. ŠALJIĆ

RMHK Trepča, Zvečan

Investigations have shown that successful dezincification can be performed after the desilverization in a fluo-liquid reactor. The rate of the process is being adjusted by the air quantity. The optimal temperature conditions are 450–480°C. The oxides obtained can effectively be refined by their leaching. The best zinc leaching is being attained by an immediate addition of the total oxide amount. Taking into consideration that the experiments have been performed in pilot plant scales, the results obtained can be surely used for projecting of industrial installations.

M-I-4. PURIFICATION OF GASES IN THE LEAD AND ZINC SMELTERS

B. VASILJEVIĆ

Bureau – Trepča, Belgrade

The existing level of the technique and filtration equipment for waste gases in the lead and zinc smelters is good in our country, but the maintenance sometimes is not satisfactory. To achieve the working conditions regulated by the Law, the main difficulty lies in the price for the filtration equipment, if the high efficiency (above 99.5%) is wanted. As an unsolved problem the waste gases from the blast furnaces with low content of SO₂, CO and other submicronic poisonous components can be considered, which can not be eliminated with the existing implements. It is similar with some ventillation gases from sintering machines at the lead and zinc smelters. The economic reasons require the research of the smelters waste gases filtration on high temperatures to eliminate the expensive cooling systems and utilize the existing gas energy.

M-I-5. ACTIVITIES OF FeO AND ZnO IN LIQUID SLAGS CONTAINING FeO, CaO, SiO₂, ZnO and Al₂O₃ at 1250°C.

N. FILIPOVSKA and H. B. BELL

University „Kiril i Metodij“, Skopje and Strathclyde University, Glasgow

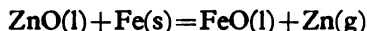
An experimental study has been made of the activities of ferrous oxide and zinc oxide in liquid slag containing CaO, SiO₂, FeO, ZnO and Al₂O₃ at 1250°C. The technique used involved a solid electrolyte e. m. f. cell of the following type:



The e. m. f. of the cell allowed the activity of FeO in the slag to be determined through the cell reaction:



The zinc pressure in the cell was measured by analysing the zinc content in the silver. The activity of ZnO was derived from the reaction:



The activity of zinc in liquid silver was also determined in a separate investigation using an isopiestic technique. The results show that the activity coefficient of both FeO and ZnO increases with the increase of the CaO/SiO₂ ratio in the slags as well as with the increase of Al₂O₃ content. The ratio $\gamma_{\text{ZnO}}/\gamma_{\text{FeO}}$ increases with the increase in the CaO/SiO₂ ratio. The activities of FeO and ZnO have been determined in various slag mixtures in order to find some simple relation between the activity and the composition. In this respect, it has been proved possible to calculate FeO and ZnO activities by means of a regular solution type applied to both systems.

M-I-6. ACTIVITY MEASUREMENTS IN LIQUID SILVER — ZINC ALLOYS

N. FILIPOVSKA and H. B. BELL

University "Kiril i Metodij", Skopje, and Strathclyde University, Glasgow

In a recent investigation of liquid slags containing ZnO, silver — zinc alloys have been used. Since data on the Zn activity in these alloys at temperatures above 1000°C are not available, measurement for their determination were performed. An isopiestic method was chosen in which a constant vapour pressure is being maintained over alloys held in a temperature gradient. In the present work the source of the fixed vapour pressure was an alloy of silver and zinc. It was preferred to pure zinc in view of the high vapour pressure of zinc in the range of experimental temperatures and since the data were required for relatively low zinc concentrations. In order to extrapolate the data obtained at other temperatures to a common temperature (1380 K), it was assumed that $RT \ln \gamma$ is a constant. The activity coefficient of zinc at infinite dilution (γ') is 0.21. The partial molar free energy of zinc and silver and the integral free energy of solution were derived from the data of zinc and silver activities and compared with Hultgren's data for 1023 K. The plot of these data suggests that the assumption of a regular solution to extrapolate the present data over a small temperature range is a reasonable one.

M-I-7. REMOVAL OF COBALT FROM ZINC SULPHIDE SOLUTIONS

D. SINADINOVIĆ, R. VRAČAR and I. ILIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Results are presented of investigations concerning purification of zinc sulphate solutions from increased amounts of cobalt. The experiments were performed on recycle solutions of cadmium electrolysis. Both the method of multiple stage precipitation by zinc powder with added activators, and the method of precipitation with potassium ethylxanthogenate were tried. Results showed that the former

method does not yield solutions of a satisfactory cobalt concentration. The latter method gave more favourable effects, but the solutions were still insufficiently purified in the last stage. A combination of both methods, however, led to a satisfactorily low cobalt concentration.

M-I-8. SOME ASPECTS OF MICROBIOLOGICAL LEACHING OF COPPER FROM ORE WASTES

J. I. VUČETIĆ, M. M. VRVIĆ,* and B. M. VUJOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

During the leaching process in circulating columns the dynamics of oxidation of copper sulphide minerals was followed. Ore wastes from the deposit Visoki Planir at Bor were treated. The experiment was done in three parallel runs, with a duration of 45 days each. The basic leaching solution was the medium 9K without ferrous sulphate, prepared with tap water (soln. pH 2.5). The first run was a control test leached in sterile conditions with the basic solution only. In the second and third runs, to the basic solution the biomass (*Thiobacillus ferrooxidans*) was added in a concentration of 10^5 to 10^6 cells/ml. In the third run aeration was applied in addition. The percentage of leached copper, in respect to the total copper in the ore waste, was 4.6, 9.9, and 10.7 for the three runs respectively.

M-I-9. OXIDIZING ROASTING OF COPPER MATTE FROM TREPČA LEAD SMELTING WORKS FOR FURTHER HYDROMETALLURGICAL PROCESSING

R. VRAČAR and D. SINADINOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Processes of oxidizing roasting and subsequent leaching of title copper matte are studied. The optimum roasting parameters are: 550°C , 1–2 hours and 5% SO_2 in air quantity $6 \times \text{eq./hr}$. The optimum leaching parameters are: L : S = 5 : 1 to 7.5 : 1 and 30 minutes and $0.6 \times \text{eq.}$ quantity of H_2SO_4 in 1 liter of solution, relative to copper. Under these operating conditions 96.8–98.4% Cu from the copper matte containing 41.04% Cu, 18.20% Pb, 2.23% As, 1.18% Sb and 20.10% S can be brought into solution, and a solid leaching residue of 55–60% Pb can be obtained.

M-I-10. THE KINETICS OF CHLORINATION OF COPPER OXIDE WITH CHLORINE GAS

B. DAČIĆ, I. ILIĆ,* and M. ANTIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy, Bor and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The kinetics of chlorination of CuO with chlorine gas in the temperature range from 350° to 450°C has been investigated. In this work specimens in the dispersed state and as pills have been used. Activation energies and reaction rates for the above temperature range have been determined. From the obtained results, well defined consecutive steps have been determined and used for the determination of kinetic parameters, which are imposing limitations on the reaction rate.

M-I-11. THE KINETICS OF CHALCOCITE OXIDATION

M. ANTIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy, Bor

To the kinetics of Cu_2S (natural chalcocite) oxidation the exponential equation

$$\alpha = \alpha_{\infty} [1 - \exp(-K t^n)]$$

was applied. The reaction rates in the temperature interval 400° to 700°C are well characterized by the kinetic parameters α_{∞} , K and n , describing quantitatively the complex chemism of Cu_2S oxidation. A negative activation energy is one of the characteristics of this process.

M-I-12. THE LEACHING KINETICS OF COPPER SULPHIDE CONCENTRATE WITH FERRIC CHLORIDE SOLUTION AT ELEVATED TEMPERATURES

R. VRAČAR, D. VUČUROVIĆ and N. NAČEVSKI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Faculty of Technology and Metallurgy Skopje University

The process of leaching of a copper sulphide (chalcopyrite) concentrate with a ferric chloride solution in the temperature range of 25° to 90°C was examined. The influence of temperature on the leaching rate was followed by monitoring the amounts of copper and iron in the solutions and of elemental sulphur in the sediment. The order of reaction, the parameters of the Arrhenius equation, and the activation energy were determined and the mechanism of the leaching process was discussed.

M-I-13. DOMESTIC POLYMETALLIC ORES AND DEGREE OF THEIR UTILIZATION

B. ĐURKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Basic characteristics of domestic ores of non-ferrous metals, with regard of polymetallic features. Characteristics of domestic lead-zinc ores and their concentrates. Behaviour of accompanying components in the concentrates of lead and zinc under processing conditions. Characteristics of domestic copper ores and concentrates. Behaviour of accompanying components in domestic copper concentrates under their metallurgical processing. Basic properties of domestic polymetallic antimony raw materials, and problems concerning their metallurgical processing. Further directions of developments in metallurgical processing of polymetallic raw materials.

M-I-14. POLYMETALLIC RAW MATERIALS AND PROBLEMS OF THEIR METALLURGICAL PROCESSING

B. ĐURKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Polymetallic ores and concentrates. Structural values of polymetallic ores and concentrates. Distribution of the valuable components of polymetallic ores during their enrichment. Appearance of metallurgical intermediates and waste products during processing of polymetallic raw materials under usual processing procedures. Metallurgical processes already used on the industrial scale, or under investigation for processing of raw materials by pyrometallurgy, hydrometallurgy, or by means of combined processes of mentioned treatments. Problems of complex utilization of mineral substance from polymetallic raw materials.

M-I-15. POSSIBILITIES OF USE OF SEGREGATION IN NICKEL ORE CONCENTRATION

D. VUČUROVIĆ and I. ILIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Possibilities of the use of the segregation process to obtain nickel ore concentrates was examined. Two types of ore were treated. The one from Goleš, Kosovo with the composition (per cent): 1.26 Ni, 13.2 Fe, 56.6 SiO₂, 2.5 Al₂O₃, 1.7 Cr₂O₃, 5.3 MgO, 0.25 CaO, and 0.04 Co, and four samples of ore from Lipovac, Šumadija, with nickel contents from 0.7 to 1.1%. A number of process parameters at constant flotation conditions were determined, e. g. temperature 950°C, time 30–150 min., the amount of CaCl₂ reagent, coal and others.

M-I-16. PRODUCTION OF NICKEL POWDER BY HYDROGEN REDUCTION FROM THE AQUEOUS AMMONIUM CARBONATE SYSTEM

D. ĐURKOVIĆ and LJ. CVIJOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The physical characteristics of metal powders, especially of nickel powder used for high porosity matrices, are of great importance. The nickel powder with low apparent density can be produced, besides the carbonyl process, also by hydrogen reduction from aqueous ammonium carbonate solution. Our examinations indicated that the batch composition — the nickel concentration in the suspension and in the solution and NH₃/Ni molar ratio — have the greatest influence on the physical properties of the nickel powder. By the variation of the batch composition for reduction nickel powder with a wide range of physical properties can be obtained, in particular regarding the degree of agglomeration of powder particles.

M-I-17. APPLICATION OF SOLVENT EXTRACTION IN HYDROMETALLURGY OF NON-FERROUS AND RARE METALS

B. ĐURKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Extraction by means of organic solvents is being more and more applied in hydrometallurgical treatment of non-ferrous and rare metals. Till now, the broadest industrial application has been reached in uranium metallurgy, both in the stage of technical uranium salts purification and the stage of achievement of pregnant liquors. Solvent extraction also enjoys relatively large application in metallurgical treatment of other rare metals such as: niobium, tantalum, zirconium, hafnium, vanadium, indium, thallium and gallium. As far as the non-ferrous metals are concerned, the most important industrial scale application is achieved in copper metallurgy, less in nickel and cobalt, and only to a small extent in aluminum and magnesium metallurgy. New trends in the development of extractive processes have been presented also in the paper.

M-I-18. KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF MAGNESIUM BASIC CARBONATE

Ž. D. ŽIVKOVIĆ and B. DOBOVIŠEK

Faculty of Mining and Metallurgy at Bor, Belgrade University, and Faculty of Mining, Ljubljana University

Results of an investigation of the kinetics and mechanism of thermal decomposition of the basic magnesium carbonate are presented. The methods of non-isothermal TG and DTA were used. It was established that the process proceeds according to the following mechanism:



The following values of activation energy with TG methods for the processes (1); (2) and (3) were determined: for $T < 513$ K 34.29 kJ/mol and for $T > 513$ K 116.03 kJ/mol; 252.63 kJ/mol and 294.35 kJ/mol, respectively and with DTA methods: 119.21 kJ/mol; 240.71 kJ/mol and 302.21 kJ/mol, respectively.

M-I-19. KINETIC MODELS OF EXPONENTIAL TYPE

M. ANTIĆ and M. SPASIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy, Bor, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Two kinetic equations, suitable for description of topochemical reactions, are the well-known exponential forms. These equations:

$$\alpha = \alpha_\infty [1 - \exp(-Kt^n)] - \text{Antić-Kazeev's and}$$

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) - \text{Kazeev-Erofeev's}$$

have been used for theoretical consideration of the kinetic parameters α_∞ , K and n . Special attention has been paid to the kinetic parameter n .

M-I-20. THE ANTIĆ-SPASIĆ EQUATION AS A KINETIC MODEL FOR DESCRIPTION OF HETEROGENEOUS CHEMICAL REACTIONS

M. ANTIĆ and M. SPASIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy, Bor, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade Belgrade University

The criterion of Rostovcev, $S = R \sqrt{K/D_e}$, was given physical meanings and connected with the development of topochemical metallurgical reactions and processes. This criterion was introduced into a number of equations which satisfactorily explain the development of heterogeneous chemical reactions. This criterion exists in the equation of Antić and Spasić also. The analysis of numerous equations from the point of view of the S criterion is easier and kinetically more convenient. From these equations, using the physical meaning of S , it is possible to derive some known equations describing heterogeneous reactions in the kinetic and microdiffusional regions.

M-I-21. APPLICABILITY OF THE SAKOVICH CONSTANT FOR ESTIMATION OF ACTIVATION ENERGIES

M. ANTIĆ, M. SPASIĆ, B. DAČIĆ and N. COLOVIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy, Bor, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Belgrade University

The ambiguity which occurs in the application of the Sakovich equation, $K_{\text{Sak}} = nK^{1/n}$, for calculation of activation energies, led to a critical reconsideration of its validity. Theoretical considerations of the applicability of this equation are backed by own experimental results of kinetic analysis of some heterogeneous processes.

M-I-22. STATIONARY POINTS IN KINETIC THEORY

M. ANTIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy at Bor, Belgrade University

Self-acceleration is not only characteristic for topochemical, but also for a greater number of homogeneous, heterogeneous, and other reactions and processes. Acceleration is connected with the existence of the stationary point, which is presently given a mathematical and physical-chemical definition. The value of the stationary point function depends on temperature and can be defined by an equation similar to the Arrhenius law:

$$d(\ln P_t)/dT = -E/RT^2 \quad (1)$$

$$P_t = P_0 \exp(-E/RT). \quad (2)$$

Equations 1 and 2 represent the general laws and are valid for homogeneous and heterogeneous reactions as well as for a wide group of relaxation processes. They can be used for determination of the activation energy in the fields of isothermal and unisothermal kinetics.

M-I-23. DETERMINATION OF ACTIVATION ENERGIES BY USING THE STATIONARY POINT OF THE TOPOCHEMICAL AND SOME OTHER REACTIONS

M. ANTIĆ, B. DAČIĆ and N. COLOVIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy at Bor, Belgrade University

The general theoretical stationary point approach has been used for estimation of the process activation energy. This method is based on the general relationship :

$$\lg P_0 = a + bE$$

The applicability of this method has been verified on the examples of some topochemical reactions and some other heterogeneous reactions of importance in certain metallurgical processes.

M-I-24. COMPENSATORY EFFECT RESULTING FROM EXPONENTIAL TYPE KINETIC WORKING MODELS AND ITS APPLICATION IN TOPOCHEMICAL REACTIONS

M. ANTIĆ, M. SPASIĆ, N. COLOVIĆ and B. DAČIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy, Bor and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Belgrade University

From Kazeev-Erofeev's working model, the compensatory effect can be derived, as follows:

$$\lg K = a - nb. \quad (1)$$

The authors calculated the above compensatory effect starting from a broader concept of the existence of a group of exponential kinetic models by using the theoretical assumption with regard to the emergence of the stationary point. Also, based on the compensatory effect and the Arrhenius equation, a linear dependence of the kinetic parameter n on the reciprocal temperature was obtained as

$$n = a' + b'/T. \quad (2)$$

Equations 1 and 2 may be used for a detailed analysis of the kinetics of topochemical reactions, provided that the reaction mechanism does not change.

M-I-25. BEHAVIOUR OF RED MUD PRODUCED BY ALUMINIUM COMBINATE IN TITOGRAĐ DURING CONVECTIVE DRYING BY AIR. I. DRYING OF RED MUD IN THIN LAYERS

S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, M. RADOVANOVIĆ, V. VUJOŠEVIĆ and M. DRAKIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Aluminium Combine, Titograd

The red mud produced by the Aluminium Combine in Titograd in the state of disposal or formerly extracted, was exposed in thin layers to convective drying by air at different temperatures and humidities. Rates of particular drying phases are determined from weight changes continuously measured. In separate sets of experiments powdered material was being added to the red mud and its influence on the drying characteristics and formation of rind was studied. The observed factors influencing the disposal of the red mud and pollution of the environment are discussed.

SECTION II. IRON AND STEEL METALLURGY

M-II-1. CONTRIBUTIONS OF EXPERIENCE, SCIENCE AND RESEARCH TO THE DEVELOPMENT OF STEELMAKING PROCESSES

P. PAVLOVIĆ

Iron in the system of our world. Special significance of iron in comparison with other metals. Review of historical development of iron making. Sources of energy and raw materials. The different steelmaking processes and comprehensions realized through the experience. From ore to steel — through the single technological steps: reduction, oxidation, dephosphorisation, desulfurisation and deoxidation — and their perfections through the influence of experience, scientific comprehensions and through the results of research work. Classification of steelmaking processes into groups and discussion of their duration in relation to the technical progress. The influence of coal, steam, electricity, technical oxygen, technical vacuum, electron-beam and plasma-arc on the development of steelmaking processes. Problems of efficient and low-pollution steelmaking and its influence on future applications of different steelmaking processes. Supporting of main point of metallurgical treatment of melted steel from furnace into the ladle. Contribution of science to that development. Making of conclusion from recent empirical and scientific comprehensions in the steelmaking and what in the near future can be expected. Is it possible to expect a new process in the mass-steel production and what could be its essence?

M-II-2. PRESENT POSITION AND TENDENCIES OF DEVELOPMENT OF YUGOSLAV FOUNDRY INDUSTRY

R. ŠOTRA

Livničko Metalski Kombinat, Beograd

Yugoslav foundry industry, in the last five years, has shown very good progress. A review of some outstanding metallurgical and technological problems in castings production is given, specifically with regard to local raw materials used in foundries. New trends of development in foundry technology are analyzed as well as the possibilities for the application of modern achievements in local conditions.

M-II-4. LIGNITE TECHNOLOGY PROBLEM IN PIG IRON PRODUCTION IN ELECTROREDUCTION (TH) FURNACES

K. MOJSOV

Faculty of Metallurgy and Mining, Skopje University

The state and some problems of the technology of pig iron production in electroreduction (TH) furnaces using prerduced charge components in rotary kiln with lignite as reductant are discussed. The causes resulting in formation of low smelting slags in the charge above the end of the electrode are listed and the ways for their elimination are proposed. A model tending to explain the formation of potentially eruptive materials in TH furnaces is proposed. Criteria for determination the eruptive material composition in operational conditions are also given. Preventing the formation of low smelting slags in the charge and eliminating those fractions which tend to form the eruptive material, the safe and steady state work conditions are ensured. Pig iron, produced in such operational conditions is about 15% cheaper than that produced with cold coke charge.

M-II-5. DESULPHURATION OF PIG IRON IN STEEL WORKS SKOPJE

H. ARSOV, J. POPOVSKI, V. STANKOVSKI and Ž. TALESKI

Faculty of Metallurgy and Mining, Skopje and Skopje Mines and Iron and Steel Works, Skopje

The characteristics of pig iron from Steelworks Skopje is given as follows:

	%C	%Si	%Mn	%P	%S
min.	2.60	0.80	0.10	1.00	0.030
md.	3.20	1.30	0.35	1.34	0.060
max.	3.90	2.20	0.50	1.90	0.090

The desulphuration is carried out by soda (Na_2CO_3) treatment in amount of 6 and 9 kg/ton of iron, whereas the grade of desulphuration is from 51% to 55%.

M-II-6. DEPHOSPHORATION OF LD-AC STEEL IN SKOPJE STEEL WORKS

J. ĆIRIĆ, N. JOVANOVIĆ and J. POPOVSKI

Skopje Mines and Iron and Steel Works, Skopje

Tests were being carried out in 100/110 tons converters of special construction. Phosphorous iron of unusal composition: C=2.6–3.2%, Si=0.8–1.8%, Mn=0.10–0.20%, P=1.2–1.9%, S=0.030–0.090%, was being processed. The effect of Si on the dephosphorizing was being examined. The optimum concentration of Si in the pig iron, which enables a successful dephosphorizing in the first phase, was determined. Based on the Si optimization, the desiliconising phase, for concentration of above 1.2% of Si in the pig iron, was also determined. The optimum concentration of C in the metal and the optimum concentration of Fe, in the slag after the first phase, that enable obtaining below 0.020% phosphorus in the steel, were determined, too. The effect of SiO_2 contained in the desiliconizer slag was also being examined. Considering the special lance construction, tests to determine the relation between the lime in pieces and the lime in dust, in order to obtain optimum Fe concentration in the first slag, were being carried out.

M-II-7. HIGHLY FIRED TAR IMPREGNATED MAGNESITE BRICKS FOR OXYGEN CONVERTERS AND MIXTURES FOR LINING MAINTENANCE

I. BUDIMIR and O. MILUTINOVIĆ

The Magnohrom Institute, Kraljevo

In steel production, the transition from OH to LD process has required new qualities of refractories. In oxygen converters, the solutions have been found by using basic refractories. A considerable improving has been done with highly fired tar impregnated magnesite brick and mixtures for lining maintenance. In order to obtain a complete picture of the problem involved, we have tried to give a review of fundamental factors effecting the wall resistance. The role of carbon in refractories has also been considered in this paper as well as characteristics and resistance of highly fired tar impregnated magnesite bricks and lining maintenance mixtures.

M-II-8. THE INFLUENCE OF ARC FURNACE PARAMETERS ON THE PROCESS OF MANUFACTURING API STANDARD GRADE MICROALLOYED STEEL

M. MIHAJLOVSKI, V. STANKOVSKI, Đ. AVRAMOVSKI, N. NIKOV and H. ARSOV

Faculty of Metallurgy and Mining, Skopje and Skopje Mines and Iron Works, Skopje

The present contribution gives instructions for the manufactures of microalloyed steel and some influences at steelmaking in arc furnaces on the quality of steel. The characteristics both in manufacture and in research, are to establish some important parameters of manufacturing at discontinuous conditions of production.

M-II-9. USE OF SYNTHETIC REFINING SLAG IN THE ELECTRIC ARC FURNACES

V. PREŠERN

Slovenske železarne — Metallurgical Institute, Ljubljana

In manufacturing of quality steels in electric arc furnaces, the shorter process with single slag has been introduced instead of the longer double — slag process. Because of the insufficient rate of desulphurisation, new synthetic slags are applied. We determined the optimal composition of the synthetic refining slag. A greater amount of this slag was prepared and tested for manufacturing the steel for carburising in electric arc furnaces. 40% to 60% desulphurisation and a final content of sulphur cca 0.012% was obtained during the shorter period of the refining — that means a considerable improvement compared to results obtained by a common slag. The amount of nonmetallic inclusions (especially sulphide inclusions) was reduced and the size of austenite grain was satisfactory. A conclusion can be made that proposed synthetic slags for refining in the electric arc furnaces represent considerable improvement in desulphurisation; herewith, favourable results in metallographic investigations are attained, too.

M-II-10. A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE INFLUENCE OF CASTING CONDITION ON THE MACROSEGREGATION IN RIMMING STEEL INGOTS

G. NIKOLČOV, V. STANKOVSKI, H. ARSOV and N. NIKOV

Faculty of Metallurgy and Mining, Skopje and Skopje Mines and Iron and Steel Works, Skopje.

Increasing quality demands require the highest possible homogeneity and so, the lowest possible segregation of ingots. On the other hand rationalisation of production requires larger ingot sizes. It is known from practice that these conditions are often contradictory, unless special measures are taken. Up to now, the known conditions, which lead to ingot segregation, are discussed in the following report. The influence of liquid currents and solidification condition by casting of rimming steel was researched by the changing of casting conditions, and changing the condition of chemical shutting of the moulds with granulated aluminium.

M-II-11. POWDERS FOR CONTINUOUS CASTING OF STEEL

J. KRAJCAR, V. KOVAČIČ and M. ČOP

Institute of Metallurgy, Sisak

All continuous casted semiproducts with the thickness over 130 mm mould powders have been used today. The powder quality affects the steel surface quality and the amount of scarfing. To carry out its functions the powder must have some determined physico-chemical characteristics depending on composition. Some properties of inland and imported powders were examined (composition, volume weight, melting behavior and others). By comparison of the powder characteristics and its effect on the surface quality of semiproducts, it follows that, for the present moment, the main property for powder quality evaluation is its behavior at melting (temperature, homogeneity and speed).

M-II-12. REACTION MECHANISM OF OXYGEN STEELMAKING PROCESS

LJ. NEDELJKOVIC

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Basic facts about oxygen steelmaking processes. Actual state and future of top (LD) and bottom (OBM, Q-BOP) oxygen blowing process. A short survey of views on a reaction mechanism of top blowing oxygen steelmaking process. Application of supersonic nozzles and process improvement. The importance of supersonic oxygen jet — molten bath interaction and the development of emulsion theory. A reaction of carbon oxidation to CO from metal drops formed by oxygen jet action. Formation of slag and of foaming emulsion. Macro and microkinetics of C, Si, Mn and P oxidation in the period of formation, steady state and destruction of foaming emulsion. Similarities and differences in oxygen jet — molten bath interaction in top and bottom blowing. The significance of droplet generation for the reaction mechanism in bottom blowing process. The importance of establishment of quantitative relations between oxygen jet features and drop formation and emulsion in a foaming emulsion for the future development of views on the reaction mechanism and for the practical control and automation of oxygen steelmaking.

M-II-13. APPLICATION OF OXYGEN PROBE BY PRODUCING KILLED AND SEMIKILLED STEELS IN ELECTRIC FURNACES

B. KOROUŠIĆ

Metallurgical Institute, Ljubljana

In determining oxygen "in situ" by the oxygen probe, no sampling of molten metal is needed. Thus the operation which is very critical in industrial conditions is avoided since sampling does not allow routine analysis of oxygen. Introduction of the electrochemical method for determining of oxygen offers a better control of the oxydation process and greater certainty in manufacturing semi-killed and killed steel. The performed measurements till now showed that the accuracy of the method depends a great deal on the homogeneity of the melt and thus on the chosen area of the measurement (about $\pm 10\%$). Economical analysis of the introduced method showed that the price for one oxygen measurement can be compared with the price of oxygen determination by the standard method: sampling + analysis.

M-II-14. THE POSSIBILITIES OF THEORETICAL INVESTIGATION OF EQUILIBRIUM NITRIDE FORMING REACTIONS IN LIQUID IRON ALLOYS

R. FRANZ-ŠTERN

Faculty of Technology, Zagreb University, Department in Sisak

The paper presents an equation which better than the previous ones determines the equilibrium state of nitride forming reactions in liquid iron alloys. The parallel results for following nitride forming elements are shown: B, Al, V, Nb, Ta, Ti and Zr. Special emphasis is given to the concentration influence of nitrogen on the equilibrium concentration of nitride forming elements, which increases in the following sequence: B, Al, Ti, Ta, Nb, V, Zr. The influence in the systems Fe-N-B and Fe-N-Al is so small that it can be neglected.

M-II-15. COMPARATIVE METHODS FOR NON-METALLIC INCLUSION INVESTIGATION

V. ŽUMBERKOVIĆ and H. BABAHMETOVIĆ

Hasan Brkić Institute of Metallurgy, Zenica

Metallographic, chemical and mineralogical methods are used for determination of non-metallic inclusion contents, origin and formation conditions. All non-metallic inclusions present in steel can not be precisely and completely identified only by one of these methods. Therefore, several methods are applied. This paper presents the results obtained by complex application of these methods to investigation of six different grade steel samples. Total slag number, partial slag numbers, inclusion surface (%), inclusion number and their size distribution are determined by metallographic methods. Upon metallographic investigation, the micro probe analysis and mineralogical investigation were carried out. On the basis of these methods the presence of manganese sulphides (MnS), oxides (Al_2O_3) and glass was determined. In the next investigation stage all samples were electrolytically dissolved and the obtained isolates were chemically analyzed. The following three components were the most present: Al_2O_3 , SiO_2 and CaO. Isolate mineralogical

composition was determined by crystallographic optical method. In addition to mineralogical, i. e. phase composition determination, this method enables the determination of non-metallic inclusion genesis on the basis of their morphological and other properties. All samples contain crystalline and amorphous phases. Corundum, β -quartz, wuestite, Al and Cr spinels were identified, as well as quartz and Mn—Al—Si glasses. All determined mineral phases belong to endogenous inclusions, i. e. to deoxidation products, except β -quartz which originates from exogenous inclusions.

M-II-16. ON REFINING OF FERROSILICON FOR TRANSFORMER AND DYNAMO STEEL

N. SMAJIĆ

Metallurgical Institute, Ljubljana

Silicon steels (0.5 to 4.5% Si) for electrical sheet and strip are produced by alloying usually with 75 pct. ferrosilicon which must not contain over 0.1% Ti and 0.7% Al. The potentials of oxidation refining has been evaluated. Thermodynamical analysis of the equilibrium states in the system Fe—Si—Ti—Al—Ca—O in the temp. range 1873—2273 K was carried out. It was shown that the oxidation refining can not be used to decrease the Ti content of 75 FeSi which usually amounts to 0.3% Ti, since the equilibrium Ti content of 75 FeSi exceeds 1% Ti. The standard FeSi 75 was alloyed with Ti and oxidised by blowing pure oxygen. The results of chemical analysis showed that Al and Ca content was efficiently reduced whereas Ti content of ferrosilicon (0.7% Ti) remained unchanged. Since the chlorination method of refining also can not reduce normal Ti content of 75 FeSi from the same thermodynamic reason, it was concluded that the Ti content of furnace burden is of primary importance.

M-II-17. TRIAL LEACHING FROM MANGANESE SLAG FOR THE PRODUCTION OF METALLIC MANGANESE

Z. BLAŽOVIĆ, M. DOBROVIĆ, A. ROŠA, K. BATINICA and N. POŠKULO

Industroprojekt, Zagreb, Tvornica elektroda i ferolegura, Šibenik and Tvornica aluminijuma, Lozovac

In the production of aluminium alloys very pure, electrolytic manganese is used. SiMn and FeMn slag and other raws may be used for the same purpose, provided that the SiMn slag represents a less important component, due to its lower contents of Mn. A general advantage of the use of slag is the presence of manganese as metal. Trial leachings from the slag were made at conditions as similar as possible to industrial aqueous electrolysis of manganese sulphate, but with a higher anolyte H_2SO_4 concentrations. All leachings were done under the same conditions. It has been proved that favourable manganese recuperation may be reached by using FeMn slag with industrial anolyte as leaching medium (above 90%). Less favourable recuperation resulted from the use of SiMn slag with industrial anolyte. However, by introducing certain variations in the ratio slag: leaching medium, the recuperation might be increased to more than 80%. This figure, in turn, may be increased by using anolytes with a higher H_2SO_4 content.

M-II 18. THE CRITERIA OF EXCHANGING OF FUEL GASES IN INDUSTRIAL FURNACES

M. MICHALOWSKI and E. SKWARADOWSKI

Faculty of Metallurgy of the Silesian Technical University, "Katowice" Steelwork

The fundamental differences of combustion conditions and heat exchange in gaseous instruments and furnaces make the criteria of exchanging of fuel gases, which were worked out only for the gaseous instruments and applied up to the present, unserviceable. The criteria of Wobbe, Weaver and Delbourg have been replaced by new ones, readjusted to the work of industrial furnaces, taking into account heat transfer and flame temperature. The criteria have been put into the form of a useful blowpipe size coefficient.

M-II-19. SELFHARDENING OF FLUID MOULDING MIXTURES BY UTILIZATION OF WATER GLASS AND FIRE RESISTANT SANDS

M. BRANKOVIĆ and B. STEVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University and Petar Drapšin Works, Mladenovac

The current development of moulding mixtures asks for the introduction of new binders which permit the production of moulds and cores with less labor as well as an easier cleaning of castings. These requirements are best met by using mixtures that harden on basis of chemical reactions because the speed of hardening and decomposing are easily regulated. The CO₂ procedure is one of the first successful attempts to introduce chemical reactions into preparations of mixtures with fixed hardening rates. Chemical mixture hardened with water glass has easily found the way to foundries of nonferrous metals, gray iron in spite of some of its insufficiencies such as: bad decomposition of the mixture after casting, great consumption of CO₂ gas, abundant scalying on surfaces, etc. Further development of this mixture with water glass has been made to eliminate weak points of this procedure, by leaving out the CO₂ gas by utilization of materials containing 2CaO · SiO₂ with certain components forming foam and making the mixture fluid within an optimal time interval. Fluid mixtures, obtained in this way (by means of water glass) have remarkable advantages as they fill the mould tightly, their hardness is increasing by longer stay, can be easily taken out, the quality of castings is better, whereas the technology of preparation of such mixtures and moulds happens to be very simple and the operational procedure is easily mechanized. In the course of these last years, attempts have been made to utilize the fire resistant sands in these mixtures instead of those of quartz. The reason for using these sands lies in their well known fire resistance unified with positive characteristics of fluid selfhardening mixtures.

M-II-20. THE INFLUENCE OF COAL DUST ON FERRITIC-PEARLITIC LAYERS FORMATION IN GRAY IRON CASTINGS

M. N. TOMOVIĆ and S. M. MATIJAŠEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Ferritic-pearlitic layers are often seen in gray iron castings produced under conditions usually prevailing in the foundries. An attempt was made in this work to determine the influence of coal dust on ferritic-pearlitic layer formation. To examine this influence in castings, gray iron with $C_E = 3.83 - 3.90\%$ was used.

Castings were poured in wet sand moulds containing 0.2, 4 and 6% of coal dust. Evaluation of the depth and quantity of surface ferritic-pearlitic layers was performed with step block castings, dimensions of which were as follows: 100, 75, 50, 25, 10, and 5 mm. Pouring temperature range was 1370–1400°C. The performed tests showed that an increase of 0–4% of coal dust in moulding mixture caused decrease in the depth of penetration of surface ferritic-pearlitic layer. It was concluded that the quantity of ferrite depends on coal dust content up to 4%, while with further increase the above mentioned dependence tends to become a constant. It was also observed that the quantities of 2.4 and 6% coal dust in moulding mixture have somewhat greater influence on the decrease of ferrite content in surface structure of the castings with greater wall thickness.

M-II-21. GRAY CAST IRON INGOTS REINFORCEMENT WITH STEEL CORE

R. LJUBOJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The process of gray iron armoring by means of steel inserts is considered in general. The reason for armoring is the weak carrying capacity of the cast iron during tension. Structural changes in the armature and cast iron during heating, their common cooling have been described. The armature proves to be advantageous in the elimination of residuous inner strain, too. The results of the experimental investigations of the armored test pieces show higher strength than of the unarmored ones.

M-II-22. THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF LIMONITE FROM MAJDANPEK COPPER MINE

M. ANTIĆ and N. COLOVIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy at Bor, Belgrade University

The thermogravimetric and differential-thermal analyses are used to study the thermal decomposition kinetics of the limonite from Majdanpek Copper Mine under the non-isothermal conditions of the process. The experimental results were obtained with different heating rates. The thermal decomposition kinetics of the limonite from Majdanpek Copper Mine, involving dehydration of goethite and jarosite, as well as the desulphation of jarosite, was investigated. The activation energies of the thermal decomposition process of the limonite from Majdanpek Copper Mine were determined, too.

M-II-23. PARALLEL KINETIC ANALYSIS OF MAGNETIC ROASTING OF PYRITE CINDERS AND LIMONITE FROM MAJDANPEK COPPER MINE

M. ANTIĆ, N. COLOVIĆ and D. VUČUROVIĆ

Faculty of Mining and Metallurgy, Bor, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The magnetic roasting kinetics of pyrite cinders and limonite from Majdanpek Copper Mine with coal from Bogovina Coal Mine, with and without calcium chloride as activator, was studied. The application of Antić-Kazeev's equation by kinetic

processing of the experimental results of the process involved was proved. The kinetic parametres of Antić-Kazeev's equation were analyzed. The activation energies of this process were determined. The influence of calcium chloride on the process rate increasing, activation energy decreasing, as well as on the modification of other kinetic parametres was demonstrated experimentally.

M-II-24. HYDRAULIC MODELS OF POLLUTANT DISTRIBUTION IN WORKING AND LIVING ENVIRONMENT

S. K. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, R. S. CVIJOVIĆ and S. D. CVIJOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Wide possibilities of the application of hydraulic models in the examinations of the pollutant distribution is discussed. The advantages of the adsorbtion method in hydraulic modelling is emphasized. The examinations on simple geometrical models of working environment industrial structure is performed. In the first case the ventillation efficiency is examined, as well as the influences on the degree of ventillation. In industrial structure modelling, the interaction of the source and surrounding objects is discussed.

SECTION III. MECHANICAL WORKING

M-III-1. DEVELOPMENT TENDENCIES IN MECHANICAL WORKING PRODUCTION IN YUGOSLAVIA

V. STANKOVSKI

Faculty of Metallurgy and Mining, Skopje University

The report reviews the existing capacities and development tendencies in the metal working industry of copper, aluminium, and steel, the limiting parameters in the period up to 1980, and the development possibilities in the period 1980—1985. The study is founded on the specification and quantities of products and semiproducts. Existing capacities and capacities in erection are not specified. Starting from the availability of raw materials, as the main limiting factor affecting the development is the disposal of goods on the domestic and international market.

M-III-3. CONTRIBUTION TO THE INVESTIGATION OF BEHAVIOUR OF MATERIAL DURING HOT FORMING PROCESS

R. KOVAČEVIĆ, P. FUNKE, S. BLEČIĆ and R. WITTEK

Institut für Verformungskunde und Walzwerkswesen der Technischen Universität, Clausthal

The most important methods for testing the hot deformability of metals to be used in Institut für Verformungskunde und Walzwerkswesen of the Technical University of Clausthal are the tensile and the torsion test. The definition of deformability comprises the yield stress and the capability to change the shape. Measurement of the yield stress is discussed in connection with the influences of state of stress, deformation, strain rate and temperature.

M-III-4. COMPENSATION OF THE BENDING OF SLABS DURING THE ROLLING OF BRAMS INTO SLABS ON THE UNIVERSAL QVARTO STAN IN SKOPJE

V. STANKOVSKI, P. FUNKE, R. KNEŽEVIĆ and M. JORDANOV

Faculty of Metallurgy and Mining, Skopje and Skopje Mines and Iron and Steel Works, Skopje

Beside some other difficulties by rolling brams into slabs, the bending up of slabs during the rolling is also an important problem in the production. This report considers the reasons for that, and possibilities for their compensation and elimination the bending of slabs.

M-III-5. RELATIONSHIP BETWEEN PROPERTIES AND HOT ROLLING CONDITIONS OF A Nb-MICRO-ALLOYED STEEL

M. ACEV, P. FUNKE and CHR. PAVLIDIS

Institut für Verformungskunde und Walzwerkswesen der Technischen Universität, Clausthal

The present investigations describe the relationship between properties and hot rolling conditions of a deep drawing steel with 0.04% C and 0.025% Nb. The hot rolling started at a temperature of 1250°C. After final rolling at 750°C, 850°C and 950°C, cooling took place partially in the air. Foundation of these examinations were the different production methods in connection with sheet properties. Micro structure investigations had been carried out with light and electron beam (REM) methods of investigation to study the influence of hot rolling conditions and micro structure.

M-III-6. THE INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL PARAMETERS OF PLASTIC DEFORMATION ON THE QUALITY OF HEAVY PLATES

V. STANKOVSKI, P. FUNKE, R. KNEŽEVIĆ, CHR. PAVLIDIS and M. TASEV

Faculty of Metallurgy and Mining, Skopje University, and Institut für Verformungskunde und Walzwerkswesen, TU, Clausthal

Laboratory experiments with varying conditions of plastic deformation, similar to the hot rolling of plates, were carried out on some microalloyed steels, to investigate the influence on the microstructures and mechanical properties, and to establish the effect of chemical compositions by the Low-Alloy-Structural Steel grade X46, X52 and X60.

M-III-7. DEVELOPMENT OF ANALYTICAL MODEL IN RESEARCH OF HOT ROLLING OF STEEL STRIPS

V. ČIŽMAN and R. TURK

Faculty of Natural Sciences and Technology, Ljubljana University

Development of the analytical model, used to explain the variation of the influential parameters during hot rolling of wide strips on the Steckel rolling train, consists of three phases. First, Sims' formula was verified and its applicability for further analytical use was confirmed. Then an indirect method was proposed simultaneously used as a control for non-uniform increase of k_{fm} during rolling. Finally, Sims' formula was modified by insertion of the corresponding expression for k_{fm} from a regression analysis. The modified formula was derived for a group of high-silicon low-carbon electrical steels.

M-III-8. DETERMINATION OF LIMITING PLASTICITY CURVE OF DIP DRAWING CARBON STEEL

N. MIŠKOVIĆ, B. MIŠKOVIĆ and E. ROMHANJI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Determination of limiting plasticity curve results from the need to define drawability of sheets in correlation with existing testing methods. Advantage of this method, giving the limiting deformation curve, is easy and practical for application. In the article an aspect of problems dealing with complications in determining the limiting plasticity curve is given since the method is not standardized.

M-III-9. IMPORTANCE OF WORK HARDENING AND NORMAL ANISOTROPY CHARACTERISTICS OF CAR BODY SHEETS WITH REGARD TO ITS MACHINABILITY

B. DEVEDŽIĆ

Faculty of Mechanical Engineering, Kragujevac University

The so-called n factor is most frequently used as the indicator of work hardening of car body sheet while the r factor is used as the indicator of normal anisotropy. When the sheet formability is determined on the basis of the above mentioned factors, a series of problems emerges connected with the various influence of these characteristics and specific properties of car body components separately. In this paper a broad summary of the matter concerned is presented and critical conclusions are drawn from the viewpoint of the present knowledge. In addition, a model of complex formability indicator is mutually given including both characteristics in such a way that their real participation is clearly demonstrated. A special attention is paid to the application of the forming limit diagram for the reliable formability determination at deep drawing of sheets. In connection with that, the influence of work hardening rate and normal anisotropy is analyzed with regard to the position of curves in the diagram and the deformation distribution in the critical area of the piece drawn.

M-III-10. DEFORMATION OF THE ZnAl EUTECTOID ALLOY

L PETROVIĆ, M. JANČIĆ and LJ. RADONJIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Faculty of Technology, Novi Sad University

The relationship between steady-state flow stress, strain rate sensitivity and strain-rate was determined for ZnAl eutectoid alloy at room and elevated temperature. Electron microscope examinations showed that there is a dependence of post-deformed microstructure on strain rate. Experimental data were discussed in point of view the mechanism of structural superplasticity.

M-III-11. DETERMINATION OF DISTRIBUTION AND INTENSITY OF STRAIN AND STRESS IN MINOR DEFORMATION SCALE

N. MIŠKOVIĆ and E. ROMHANJI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Microstructural method with its theoretical basis gives possibility for investigation of strain and stress distribution, and microinvestigation in range of one grain, or part of it. Using this method it is possible to determine deformations of the 1st and 2nd order, their intensity and distribution, finally to calculate the respective strain. In the article the importance of these results is emphasized and also their application in complicated analyses of mechanical working proceses.

M-III-12. EFFECT OF STATIC STRAIN-AGING ON TEXTURE DEVELOPMENT AND PLASTIC STRAIN RATIO IN STABILIZED STEEL

V. RAIĆ, Đ. DROBNJAK and S. MALČIĆ

Steel Plant, Smederevo, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča

The effect of static strain aging (strain: 5–25%; aging: 10–200°C/h to 520°C) on texture development during subsequent cold rolling (70%) and annealing (700°C) has been studied by means of an inverse pole figure technique. The results show that the {111} component increases and the {100} decreases with decreasing heating rate i. e. increasing aging time, the effect being most pronounced on passing from 50 to 20°C/h i. e. from 10 to 25 hours. This has been attributed to an increased efficiency of AlN precipitates in developing recrystallization nuclei with {111} orientation at the expense of {100} orientation. An average plastic strain ratio of about two is experienced, if an optimum combination of prior strain (15%) and aging rate (10°C/h) is applied.

M-III-13. A STUDY OF THE EFFECT OF ROLLING VARIABLES ON THE LATERAL SPREAD IN A STEEL STRIP UNDER PLAIN STRAIN CONDITIONS

M. ĐUROVIĆ, B. MIŠKOVIĆ and R. LAZIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Lateral spread is an important phenomenon accompanying the rolling process. A number of theories and analytical expressions have been developed to account for its occurrence. Among them the more reliable ones appear to be those related to symmetrical processes and plain strain conditions. In the present work the effect of Δh , t_0 and b_0 on the lateral spread in a steel strip is evaluated experimentally and by means of analytical expressions due to various authors (Bakhtinov, Wusatovski, Helmi-Alexander, Sparling, Hill and Sedlaček). The results show that the experimental data are best fitted by an analytical expression derived by Helmi-Alexander.

M-III-14. ESTIMATION OF DEFORMATION ABILITY OF Cu–Ag–P ALLOYS

M. NIKAČEVIĆ, N. DULIĆ, R. SOFRENOVIĆ and V. MILENKOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča, Novi Sad Cable Manufacturing Works, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Criteria for deformation ability were experimentally examined and defined for Cu–Ag–P alloys. Depending on the chemical composition of standardized alloys deformation ability may be defined by the amount of elongation as well as the ratio of yield point and tensile strength. An extremely important element also is the choice of deformation temperature regardless of the fact that all examinations were conducted in the region of cold deformation up to 150°C. It has been concluded that these alloys cannot be deformed at room temperature by treatments in which the elongation strain is predominant.

M-III-15. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL DETERMINATION OF SPECIFIC ROLL PRESSURE PARAMETERS IN COPPER DURING THE ROLLING PROCESS

G. KOSTIĆ and B. MIŠKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Experimental investigation was carried out on rolled copper (Cu—99.5) to determine the influence of the parameters of thermo-mechanical treatment of deformation and initial specimen thickness on the specific roll pressure of the metal. By following changes in its parameter values (p_{sr} , σ_m), this investigation led to the following conclusions: specific roll pressure increases with the degree of deformation and the strain rate (for rolling at room and higher temperatures); specific roll pressure increases with decreased initial specimen thickness; with an increase in temperature specific roll pressure decreases. Special importance in this study is given to the analytical section based on a choice of a formula (for the determination of mean specific pressure) which would under experimental conditions yield results as near as possible to the results obtained by the experiment. From the formulae chosen (Selikov, Ekelund, Hill and Gubkin), the most satisfactory results were given by Ekelund's formula, while the greatest discrepancies were registered by comparing the experimental values with the ones obtained by using Gubkin's formula.

M-III-16. DIE PROBLEME DER HERSTELLUNG BEIM WARMGEWALZTEN BAND AlMg5

R. LAZIĆ, R. DODOK und V. KECMAN

Copper and Aluminium Rolling Mill, Sevojno

Wegen seiner mechanischen Eigenschaften (hohe Zugfestigkeitswerte und Dehnung) hat die Legierung AlMg5 die grosse Anwendung in der Form von den kaltgewalzten Blechen und Bändern. Die weitere plastische Verarbeitung von dem qualitativ warmgewalzten Band stellt kein grosses Problem dar. Deshalb ist die ganze metallurgische Problematik unter den industriellen Bedingungen auf die Untersuchung der optimalen Bedingungen des halbkontinuierlichen Blockgiessens und Blockwarmwalzens gerichtet. Das Block und Bandrandreissen beim Warmgewalzen ist ein äusserst ungünstiger Fall, der bei der plastischen Verarbeitung dieser Legierung entsteht. Die Untersuchungen in dem Laboratorium mit einem hochtemperaturlichen Mikroskop unter einer Simulation der industriellen Bedingungen haben der Erfassung und Beseitigung der ungewünschten Erscheinungen, die wegen des unchomogen gegossenen Blockes und Vorglüehens vor dem Warmwalzen entstehen, beigetragen.

M-III-17. INFLUENCE OF THERMOMECHANICAL ROLLING CONDITIONS ON DIP FORMED COPPER ROD PROPERTIES

N. MIŠKOVIĆ and Z. NIKOLIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Copper Smelters, Bor

When studying thermomechanical conditions of hot rolling with respect to immersion formed copper rod the specific consideration has been given to the influence of the following factors: influence of protective atmosphere, influence of cooling and lubricating emulsion, influence of rolling temperature. Results

obtained from testing of thermomechanical conditions of hot rolling have been estimated on the basis of values of mechanical, technological, structural and electrical properties of produced 8 mm dia. rod. Result of analysis of mechanical properties as for plasticity and metal resistance to deformation, is that hot rolled rod properties are optimal for successful further processing by plastic deformation.

M-III-18. MATHEMATICAL PROCESSING OF EXPERIMENTAL DATA ON DIP FORMED COPPER ROD PROPERTIES

Z. NIKOLIĆ

RTB – Bor

The great number of experimental data resulting from specific tests allow their mathematical interpretation to a great extent. On the basis of the mathematical processing, conclusions make possible to establish rules by which one can calculate individual properties, provided that specific assumptions have been proved. When studying a considerable number of parameters resulting from experiments, it has been estimated that tensile strength, relative elongation and electric conductivity are to be mathematically analysed. The above parameters have been studied as function to the degree of deformation which is implicitly contained in the rod thickness. The study indicates mathematical formulae, diagrams and tables referring to drawn copper wire from 8 mm to 0.06 mm dia. Analytical dependences express rules of changing properties of cold drawn copper wire depending on the degree of the deformation.

M-III-19. MATERIAL FLOW RESEARCH AT THE SKEW ROLLING

I. MAMUZIĆ

Institute of Metallurgy, Sisak

Our attention has not been fully paid to the material flow at the rolling of the tubular bodies (bottles) on the elongator during the seamless tube production by the Calmes method. Now, this torsion is being investigated by means of creating the straight-lined channels on the outer and inner surface of the tubular body (bottle) as well as by analyzing the curve obtained on the tube blank. On the basis of the calculation on the UNIVAC 1106, we have defined the curve equation, especially for the light, medium and heavy line of the seamless tube mill in Željezara Sisak. The investigations have shown the higher material flow occurring on the outer than on the inner surface of the tube blank. Simultaneous observing the equations of the outer and inner curves (polynomials up to 10 th degree) on the tubes of light, medium and heavy lines have caused some deviations. It means that the material flow varies in each particular case. The equations of the material flow produced on the elongator are of a great importance in the praxis, because they allow to define the origin of the eventual defect on the tube surface (inside and outside) and conclude whether it does or does not result from the machine elongator.

M-III-20. THEORETICAL ELEMENTS OF ANALYTICAL DETERMINATION OF ROLL PRESSURE IN PILGER ROLLING

V. TRMČIĆ and V. MILENKOVIĆ

Aluminium and Copper Rolling Mill, Sevojno and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

In the process of pilger step-by-step rolling of seamless tubes stresses are especially important. Studying of stresses enables the understanding of metal flow in the deformation zone. Determining the correlation between stresses and other process variables, we start with theoretical analyses of the technology of pilger rolling. From this point of view, in the work the elements of stress and roll pressure distribution and determination are given with possibilities for practical use.

M-III-21. EFFECT OF THE DISTANCE DEGREE OF SEMI-FINISHED PRODUCTS ON THE HEATING QUALITY AND THE BEAM LOAD OF ROTATING HEARTH FURNACE

J. ČRNKO

Faculty of Technology, Zagreb University Department of Metallurgy, Sisak

Problems in the course of work of some rotating hearth furnaces have occurred lately in the seamless tubes rolling mill of Sisak Iron Works. They have occurred in the beam "growth" because of charge melting. The basic reason for the charge melting is the thermic regime of the furnace, which has been kept as if the furnace were working with a full capacity and not with a considerably lower one, and also the charging of semi-finished products. The consequences of such a work are: material losses, difficulties in work because of the beam growth and heat expenditure. Beyond the thermic regime the work deals with the effect of the distance degree of semi-finished products on the heating quality and the beam load on the example of rotating hearth furnace for heating the charge for the production program of finished tubes with 4 to 7 inches of outer diameter.

M-III-22. INFLUENCE OF THE PROCEDURE OF SIZE PASS DESIGN FORGINGS ON THEIR QUALITY

LJ. BOGDANOV

"Kovpres" MIN, Niš

The procedure of size pass design is strictly connected with the prescribed technological process of manufacture as regards the guarantee of high quality production of strip material, technological equipment of forging and pressing capacities. Chemical composition of material, employed degree of deformation, the shape of forging and type of heat treatment as well as conditions of application contribute the limitation of the application range of such a procedure. The manifestation of new deformations occurred in form of cracks in die forgings is the extreme limit range of this applied procedure. From this point of view the hardening case becomes especially important for die forgings with automobile and tractor industries.

M-III-23. FREE FORGING CRANKSHAFT TECHNOLOGY FOR AUXILIARY DIESEL ENGINES BY THE CRANKPINS SHEARING METHOD

T. POLJAK

Rudarsko-metalurški kombinat, Zenica

Forging crankshafts technology has made a significant progress in a few last years. The methods such as the RR-Method (the French one), the TR-Method (the Polish one, invented by T. Ruth) as well as the modified methods, being used in West Germany and Rumania, possess specific advantages, therefore they have been, extensively used. All these methods are based on die — and semidie — forging on a particular apparatus and shapes, which are mounted on the bigger power presses; very good results have been achieved so far such as small additions, i. e. the excess of material to be removed by machining operations, shortened machining time, continuous work, etc. This paper presents free-forging crankshafts technology for the production of crankshafts, having eight crankpins, which do not require expensive equipments. This method offers the following advantages: 1) technological and structural improvements, 2) the additions are smaller, 3) the easier and faster manufacture of crankshafts as regarding forging technology by torsion of the individual crankpins. The individual crankpins shearing method can be easily implemented for the manufacture of some other types of crankshafts, used for auxiliary Diesel engines. In addition, the method can be implemented in the Forge Plants which do not possess special equipment for forging crankshafts or in the case of their failure.

M-III-24. EVALUATION OF SOME INFLUENTIAL PARAMETERS UPON FORGED BLOOMING ROLLS WORK LIFE. A MATHEMATICAL STATISTICAL ANALYSIS

T. POLJAK and M. ŠILJ

Rudarsko-metalurški kombinat, Zenica

Owing to the specific working conditions and the dynamic strokes during roll-mill operations on the strand of rolls in Blooming, within Iron and Steel Plants Zenica, forged steel rolls are of fairly frequent use. Regardless of the extremely arduous working conditions, mentioned above, it is required that each roll, being mounted as an integral part of the equipment, possesses a satisfactory worklife, that is to say, capability to roll as much amount of cogged blooms as possible per millimetre working roll barrel diameter wear. Due to the fact that there are many influential factors which affect the rolls work life, in normal service as well as during exploitation, an attempt has been made to evaluate them, using the available computer application software. To do this, the two following assumptions had to be made: heat treatment programs and exploitation conditions were identical for all the rolls considered. This report summarizes the findings of several investigations carried out at a number of blooming rolls, being produced within the Iron and Steel Plants Zenica. A series of mathematical analyses, produced by the computer, were needed for this purpose. The analyses used had to determine primarily the functional dependence between work life of blooming rolls during exploitation and some influential factors such as chemical analysis, mechanical properties, Brinell hardness. The final results of these findings affirm the experiences acquired in practice and enable better insight into various possibilities of computer software applications.

SECTION IV. PHYSICAL METALLURGY AND MATERIAL DESIGN**M-IV-1. INVESTIGATION OF THE SOLUTION AND PRECIPITATION OF NIOBIUM CARBONITRIDE IN LOW CARBON STEEL AND ITS INFLUENCE ON THE TRANSFORMATION AND RECRYSTALLIZATION OF AUSTENITE****F. VODOPIVEC and M. GABROVŠEK**

Beside the carbonitride precipitated from austenite, niobium carbonitride is formed directly in microalloyed steels from melt. This carbonitride is rich in nitrogen and practically insoluble in austenite at heating of steel before hot working; therefore niobium bound in this carbonitride is without influence on steel properties. Niobium in solid solution decreases the rate of isothermal austenite transformation because of redistribution, which takes place at the austenite ferrite transformation interface. Prior precipitation of niobium carbonitride and deformed state of austenite accelerate the transformation. Combining deformation at higher temperature with appropriate thermal treatment it is possible to obtain a similar microstructure of microalloyed steel as with deformation at lower temperature and normalizing. Prior precipitation of niobium carbonitride influences favorably the microstructure after normalizing.

M-IV-2. CONTRIBUTION TO METHODOLOGY OF ISOLATION AND DETERMINATION OF CARBONITRIDES IN MICRO-ALLOYED STRUCTURAL STEELS**A. OSOJNIK, T. LAVRIČ and F. VODOPIVEC***Metallurgical Institute, Ljubljana*

This paper deals with the methodology of chemical and electrochemical isolation of carbonitride phases of vanadium and niobium in micro-alloyed structural steels of different heat treatment. The main problem was the determination of small particles, which are precipitated at low temperatures, because of their low stability in different chemical agents and their loss during the subsequent filtering. Experimental work was made on series of heat treated samples of steel grade Nioval 47 and Niobal 43 at heating temperatures from 550° to 1300°C. The investigation encompassed the stability of precipitated carbonitrides in different chemical agents and electrolytes used for isolation, in comparison with the results obtained by different filtering medium, determination of particle size of precipitated phases and amount of precipitated carbonitrides at different heat treatment.

M-IV-3. PHASE TRANSFORMATIONS STUDY DURING LOW ALLOYED CrNiMoV STEEL TEMPERING

S. ĐORĐEVIĆ

Faculty of Metallurgy, Zenica

Carbide transformation conditions are analyzed on the basis of quantitative chemical results and diffraction method. Carbide phases M_3C and M_7C_3 are particularly analyzed and conditions of M_3C carbide destabilization and M_7C_3 formation are determined. These processes are mostly affected by the Cr content in steel, which determines the M_3C carbide destabilization kinetics by the same content of other alloying elements and the same heat treatment method.

M-IV-4. KINETICS OF TEMPERING OF STAINLESS CHROMIUM STEEL IN THE TEMPERATURE RANGE OF SECONDARY HARDENING

B. BOŽIĆ and N. VIDOJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Stainless chromium steel with 0.35% C and 14.53% Cr has been tempered in the temperature range of secondary hardening for various times up to 192 hrs. The tempering on given temperatures has been done, in one case, under standard conditions and, in the other, after cold working which has been preceded by quenching and low temperature tempering. It has been observed that the tempering temperature has an influence on the appearance of different tempering processes and on the resolution of the same. The determined activation energy for the process of secondary hardening is of the same value as the activation energy for the diffusion of chromium in α -iron. In the same time it has been observed that the cold working, that preceded the tempering process, accelerates precipitation of special chromium carbides, and the carbide precipitate density increases with the degree of deformation. The applied thermomechanical treatment under given conditions increases the hardness of the investigated steel in comparison with the standard tempering.

M-IV-5. THE INVESTIGATION OF CARBIDES OF LEDEBURITE STEELS

T. LAVRIČ, F. GREŠOVNIK and F. VODOPIVEC

Metallurgical Institute, Ljubljana

The identification of carbide phase of ledeburite steels with 1.5 to 2.0% C and about 12% Cr is described. The investigation of six different steels with similar ground composition and different amounts of carbon, vanadium, molybdenum and tungsten is presented. Steels were annealed, quenched at 900, 980, 1040, 1120 and 1200°C and subsequently tempered at 200 and 550°C. Quantitative electrochemical carbide extraction, chemical composition of the carbides, X-ray investigation of the structure of the isolated carbides on all samples was made. The results obtained were compared with analyses by an electron microanalyser. It is reported about the content of alloying elements in the matrix and the distribution of elements in carbides and matrix of the steel at different quenching and tempering temperatures.

M-IV-8. CONTINUOUS TEMPERING OF HIGH – CHROMIUM STEELS

N. VIDOJEVIĆ and N. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The process of continuous tempering of some martensitic high-chromium steels has been investigated by the dilatometric method; at the same time, the behaviour of investigated steels under some conditions of tempering is compared. Results show that the dilatometric method can be successfully used for following the tempering process of investigated steels, although there are certain dilatometric effects which are not sufficiently pronounced. As a result of different composition of investigated steels the obtained dilatometric curves have some characteristics. Those characteristics are noticed either by the absence of some effects, or in appearance of some specific ones. The composition of the investigated steels has also an influence on the temperature range in which ordinary dilatometric effects take place.

M-IV-7. DILATOMETRIC INVESTIGATION OF TEMPERING OF STAINLESS CHROMIUM STEEL

B. GRUJIĆ, N. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ and N. VIDOJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Considering the results obtained by dilatometric following of continuous tempering of some martensitic stainless chromium steels, investigations, planned for this work, have included a detailed dilatometric examination of continuous and isothermal tempering of given steel (Č.4771), with the variance of some quenching and tempering conditions. The austenitization temperature and the final temperature of tempering have been varied during the continuous tempering as well as the austenitization temperature, tempering temperature and time during the isothermal tempering. It has been confirmed that the austenitization temperature has an influence on the individual tempering stages of investigated steel. At the same time, besides the austenitization temperature, it has been determined that temperature – time conditions of tempering have an important effect on the secondary austenite – martensite transformation, which appears during cooling after tempering.

M-IV-8. TEMPERING BRITTLENESS OF 9% Ni STEEL

J. ŽVOKELJ

Institute of Metallurgy, Ljubljana

The tendency to tempering embrittlement of 9 pct Ni steel which usually contains 0.5–0.7% Mn has been determined. The embrittlement tendency disappears if the Mn content of steel does not exceed 0.3%. The same holds for the steel with carbon content lower than 0.04%. The aforementioned conclusions resulted from direct observation of fracture surfaces of toughness test-probes, by the use of raster microscope, microfractography and common toughness test.

M-IV-9. THERMOMECHANICAL TREATMENT OF HIGH CARBON STEEL

M. FRANZ

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb University

With different thermal and thermomechanical treatment (TMT) of high carbon steel (1 w/o C, 1.45 w/o Cr) the distribution of carbide phase in the martensite matrix has been varied. By thermal treatment in gamma — cementite range the carbide phase is precipitated as the network on grain boundaries and Widmannstätten structure was formed. During quenching micro cracks have been developed readily. Steel under consideration treated in this manner behaves ideally brittle. The microstructure of thermomechanically treated steel in the same temperature range with true strain level (ϵ) higher than 0.7 ($\epsilon > 50\%$) and tempered within the temperature interval 210° — 320°C consists of finely dispersed carbide particles in the martensite matrix. Comparing the mechanical properties of thermally treated steel (ideal brittle behaviour) with the mechanical properties of the same steel treated thermomechanically (the yield strength ~ 3000 MPa, elongation to fracture $\sim 3\%$), we can conclude about the advantage of thermal process. Moreover the mechanical properties of thermomechanically treated steel can be compared even with high alloyed and considerably expensive maraging steels.

M-IV-10. PROCESSES OF STATIC AND DYNAMIC RECRYSTALLIZATION IN FERRITE AND AUSTENITE STEEL

A. KVEDER

Institute of Metallurgy, Ljubljana

On a special apparatus for torsional straining of samples the processes of static and dynamic recrystallization at high temperatures were investigated. The apparatus enables straining up to 1200° within a wide interval of straining rates with exactly determined cooling methods after straining. Fe3Si ferrite steel and 18Cr10Ni austenite steel were investigated. It was found that kinetics of static recrystallization of 18Cr10Ni steel corresponded to the Avrami function, but the beginning of recrystallization, t_z , is related to the strain rate, $\dot{\gamma}$, by the expression $t_z = m \dot{\gamma}^n$. The amount of recrystallized grains does not depend on the strain rate. This steel is not recovered after deformation and recrystallization is the only process of softening. At low strain rates and higher temperatures even a dynamic recrystallization is possible. Fe3Si steel is intensively recovered after deformation which unproportionally lags the beginning of static recrystallization. At higher temperatures or small strain rates no static recrystallization occurs, and recovery remains the only process of steel softening. Fe3Si steel, under no conditions of straining, recrystallizes dynamically.

M-IV-11. INVESTIGATION OF WEAR OF CAST Cr—Mo—V STEEL

LJ. NEDELJKOVIĆ and M. GAJOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade

The wear as a phenomenon of surface destruction is considered and a short survey of classification of wear types is given. The classification on adhesive, abrasive, corrosive and fatigue wear, based upon a mechanism of surface destruction,

is accepted. The aspects of use of Cr—Mo—V high-temperature tool steel as a wear resistant structural material under critical working conditions are discussed. Equilibrium structural features of this steel and metallographic characteristics of its initial cast and heat treated structure are given. Experimental procedures of wear measurement are described. Kinetic wear curves, determined on Amsler testing machine, and morphology of worn surfaces, examined by scanning electron microscope, are presented and discussed.

M-IV-12. EXAMINING THE FACTORS AFFECTING CAST IRON DAMPING CAPACITY

D. STANKOVIĆ

Faculty of Mechanical Engineering, Niš University

One of the remarkable properties of construction materials is their capability to damp oscillations. This property of materials has been given an increasing importance in recent years, which is, first of all, related to the stricter requirements imposed in exploitation and the need of more accurate calculations of construction and machine elements, particularly those exposed in operation to the action of the variable stresses. Many parts of various machines are made of cast iron, just because of their high capability to damp the oscillations. This paper examines the effect of carbon equivalent (CE), wall thickness (d) of the test casts and stress magnitude (σ_a), to the effect of cast iron damping. Examination results have made it possible to establish the influence degree of the examined factors.

M-IV-13. PLACE OF METALLURGY IN METAL PROCESSING INDUSTRY

Č. DOSTANIĆ

Industrija "14 Oktobar", Kruševac

The economic success in metal processing industry is highly connected with the rational selection and use of material (forged products and similar) and the rational choice of method of processing and treatment of that material up to the building of the final machine product. In this scope of activity, the place and duty of a metallurgist and metallurgy in the interdisciplinary division of work has been considered. Several treated examples and new solutions, connected only with the methods of hardening of machine part surfaces, show how necessary the metallurgist it is in the machinery production and metal processing industry from the phase of projecting and construction up to the production and product control. Similar cases and results in the practice could be also quoted in the development and projecting of new materials for the construction of new control method of process casting, forging metallurgy, welding and laboratory work where the metallurgists are predominantly engaged in a great number of machine and metal processing industries as well as in our own Industry "14 Oktobar", Kruševac.

M-IV-14. SOME EXPERIENCE IN NON-METALLIC INCLUSION DETERMINATION BY AUTOMATIC APPARATUS QUANTIMET 720

H. BABAHEMETOVIĆ

Institute of Metallurgy, Zenica

Conventional methods for steel cleanness determination, such as counting and measuring of dimensions of all inclusions in every field, are very slow and tiring on one hand, while comparison with standard scale (JK, ASTM, GOST, Diergarten, etc.) may be affected by human factor errors. Technique development requires faster and more precise testing methods. New automatic apparatus Quantimet 720, which was acquired by the Institute by the end of 1974, meets these requirements (high speed measurement; higher accuracy and result reproducibility, freedom from human factor). This report is concerned with apparatus and operation principle brief description, basic technical data and parameters survey which can be obtained by measuring and calculation using previous data. Some examples of non-metallic inclusion investigation in practice are given: surface, number, average size, shape factor and size distribution determination, as well as mathematical representation of JK or ASTM scale without human factor errors and other statistical data and proposals for further metallurgical research.

M-IV-15. DETERMINATION OF NONMETALLIC INCLUSIONS IN CONTINUOUS CAST SLABS

B. NEDELJKOVIĆ and D. POPOVIĆ

Metallurški kombinat Smederevo, Smederevo

The quality of killed steel is determined by chemical composition, soundness and homogeneity of crystallization zones, by nonmetallic inclusion content and by surface cleanness. Investigation of a type and origin of nonmetallic inclusions and dependence of their formation on steelmaking and continuous casting technological parameters has as a main object an increase in the cleanness of steel. In continuous cast slabs the nonmetallic inclusions are more uniformly distributed upon a cross section and a height of slab and a sulfide inclusion content is generally lower than in ingots. The presence of aluminate clusters is most critical. For a determination of nonmetallic inclusion content in cast slabs by comparison methods the reference charts are needed. The reference charts for internal use in M. K. S. are established for determination of nonmetallic inclusions in continuous cast slabs 200 × 1020 mm of low carbon steels. They cover globular oxides, oxysulfides and aluminate clusters. Each chart contains five reference scales with inclusions or inclusion clusters specified by size in microns.

M-IV-16. INVESTIGATION OF CORROSION PHASE IN LOW ALLOY STEELS RESISTENT TO ATMOSPHERIC CORROSION BY ELECTRON MICROSCOPY

S. MARKOVIĆ

Faculty of Metallurgy, Zenica

A long time ago the technical development in the corrosion field has enabled the reduction of metal surface corrosion by already formed corrosion product as, e. g. in copper, aluminium, etc. Low alloy steels resistant to atmospheric corrosion achieve this resistance in a similar way, since after a certain period of time, usually

two years, a thin corrosion layer is formed preventing further corrosion formation or reducing it to minimum. This report is concerned with investigation of such corrosion layer composition with special regard to corrosion phases identification by electron microscope. In order to identify the corrosion phase the transmission technique of specially prepared specimens (powder and foils) was used. The presence of lepidocrocite, gethite and magnetite was determined by electron diffraction. In addition, for steels exposed to industrial atmosphere influence were obtained the diffraction patterns, which indicate a possible presence of chlorides and basic phosphates.

M-IV-17. APPLICATION OF SOLID STATE TRACK DETECTORS IN METALLURGY

R. ILIĆ, M. NAJŽER, J. RANT and A. PODGORNIK

Jožef Stefan Institute and Department of Metallurgy, Ljubljana University

A short review of various autoradiographic techniques utilizing SSTD-s is presented. The possibilities for development of new methods which may be used for metallurgical applications are discussed. An improved autoradiographic method for boron determination is described in detail. It is based on the use of LR 115 film to record tracks from the $^{10}\text{B} (n, \alpha)^7\text{Li}$ reaction. The outstanding characteristics of the method are high spatial resolution of $4\ \mu\text{m}$ and high sensitivity of a few ppm of boron. Capabilities of the method are illustrated by the determination of boron in the microstructure of some aluminium alloys as well as in a tool steel.

M-IV-18. STRUCTURE, MODIFIATORS AND THEIR ARRANGEMENT IN STRANG STRIPS OF Al QUALITY 99.5

P. VUKSANOVIC

Institute of Aluminium, Titograd

This review is treating the significance of the chemical phenomena of the unhomogeneity in aluminium appearing very often during solidification of metal. To avoid the unhomogeneity should be one of the basic intentions, if we want to achieve the desired material. On this occasion test pieces were made on strang strips, quality Al 99.5 with different contents of modifiers. In addition to the chemical composition of the test pieces of the strips structure and arrangement of elements were determined as well as the X-ray analyses. The effect due to the presence of Ti and B in metal is shown, being particularly large with titanium content exceeding 0.036%. Besides the influence of the contents of modifiers, with regard to regulation of the crystal grain size, their effect was also reflected to the phase-content with Ti and B as well as the behaviour of mechanical properties of the aluminium strip.

M-IV-19. A CONTRIBUTION TO THE METALLOGRAPHIC TEXTURE ANALYSIS OF ALUMINIUM

D. MIHAJLOVIĆ, Z. CVIJOVIĆ and A. MIHAJLOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča

With the aid of a combined anodizing and staining technique, the orientation distribution in polycrystalline aluminium has been determined in a simple and rapid fashion. The polarized light and Nomarski interference phase contrast have been used to improve colour contrast between differently oriented grains. Furthermore, the etch figure technique has been used to confirm the relations between interference colours or the phase changes and the orientation of the observed grain. The described technique can be very useful for texture analysis of aluminium sheet.

M-IV-20. THE EFFECT OF SOLIDIFICATION RATE ON THE MICROSTRUCTURE OF Al–Zn–Mg–(Cu) ALLOYS

A. MIHAJLOVIĆ, D. MIHAJLOVIĆ and Z. CVIJOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The effect of high cooling rate on the as-cast microstructure characteristics of Al–Zn–Mg–(Cu) alloys with different amount of alloying additions and impurities level is investigated. It was found, that with increase of cooling rate to 2×10^3 °C/s a dendrite arm spacing of order of 10μ could be achieved. The refining effect increases with the alloying elements concentration increase. The microstructure analysis shows that with these cooling rates of alloys melt a significant change in the morphology of the intermetallic phases could be obtained, but the constitution of alloys remains unchanged.

M-IV-21. PRECIPITATION KINETICS IN AN Al-5% Zn 2% Mg-ALLOY

G. AVRAMOVIĆ-CINGARA and A. MIHAJLOVIĆ

Faculty of Technical Sciences, Novi Sad University, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The continuous heating treatment, from the first to the second stage of precipitations in an Al–5 wt. % Zn–2 wt. % Mg alloy, has been applied. The precipitation kinetics has been investigated by means of hardness measurements and electron microscopic observations. It has been found that the hardness of alloy increases with the decrease of heating rate. The size and morphology of precipitates have been studied by transmission electron microscopy. At all temperatures of the second stage precipitations, the alloy hardness increases with the diameter of particles. Maximal values of hardness are obtained for particles whose diameter was 75 \AA for all heating rates. The difference in maximal values of alloy hardness for different heating rates can be explained by a precipitate density change.

M-IV-22. APPARENT ACTIVATION ENERGY FOR SERRATED YIELDING IN AlZn6 ALLOY

M. GRUJIĆIĆ, Đ. DROBNJAK and M. JOVANOVIĆ

*Boris Kidrič Institut of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča and Faculty of Technology and Metallurgy
Belgrade University*

The effect of temperature (below 20°C) on the critical strain to the onset of serrated flow, ϵ_c , in the AlZn6 alloy is determined. The results show that ϵ_c increases with decreasing temperature, T . At a constant strain rate, $\dot{\epsilon}$, the $\log \epsilon_c$ vs. $1/T$ plot may be approximated by two straight lines, which intersect at about -26°C. The apparent activation energy for serrated flow, E_{SY} , derived from the slopes of $\log \epsilon$ vs. $1/T$ and $\log \dot{\epsilon} T$ vs. $1/T$ plots are 0.61 (0.69) eV and 0.47 (0.53) eV for the upper and lower temperature range, respectively. The value of $E_{SY} - 0.61$ (0.69) eV is somewhat less than the activation energy for migration of a single vacancy in pure solvent. If this difference is attributed to a binding energy between a solute atom and a vacancy, then the species controlling diffusion in the upper temperature range, -26 to +20°C, may be identified as a vacancy - a Zn atom complex. The value of $E_{SY} - 0.47$ (0.53) eV is close to the divacancy migration energy which indicates that divacancy-solute atom and/or atoms complex controls the process in the lower temperature range, -64 to -26°C.

M-IV-23. THE CHARACTERISTICS OF THE INTERMETALLIC PHASE OF LOW BeNiZr COPPER ALLOY

O. NEŠIĆ and A. MIHAJLOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča

The precipitation of a hardening phase has been studied in a low BeNiZr copper alloy using transmission electron microscopy. The solid solution of CuBeNiZr alloy has been heat treated at the temperatures and at intervals which have been optimal for mechanical properties of the alloy and appropriate dimensions for electron microscopy of a new phase. With the electron diffraction, it has been proved that the new phase was of fcc lattice with $a = 6.7 \text{ \AA}$.

M-IV-24. EFFECT OF PRIOR STRAIN ON PRECIPITATION KINETICS OF Cu-Be ALLOYS

M. JOVANOVIĆ, B. ĐURIĆ and Đ. DROBNJAK

*Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča and Faculty of Technology and Metallurgy,
Belgrade University*

The effect of prior plastic strain on the aging kinetics of Cu-1.5 wt % Be and Cu-2 wt % Be alloys has been studied by means of hardness measurements and transmission electron microscopy. The results show that plastic strain introduced prior to aging, retards the aging kinetics in the temperature range in which decomposition of supersaturated solid solution is initiated by G.P. zones formation. To account for this observation, it is assumed that excess vacancy concentration retained by quenching is eliminated at dislocations introduced by straining. The prior plastic strain has little effect on aging kinetics at higher temperatures.

M-IV-25. THE CHANGE OF TEXTURE IN BRASS SHEETS IN DEPENDENCE OF ANNEALING TEMPERATURE AND DEGREE OF DEFORMATION**B. PEROVIĆ***Faculty of Mining and Metallurgy at Bor, Belgrade University*

The texture in brass strips CuZn28 has been investigated with 65 and 93.3% reduction and annealed at 400, 500 and 600°C. In this paper {111} and {100} polar figures are shown obtained by means of X - ray technique, measuring the intensity of diffracted beams. The polar figures show that with increasing temperature from 400 to 500 and 600°C the degree of preferred orientation of crystal grains grow up and also changed the type of texture. In strips rolled with the middle and high degree of deformation, if annealing is carried out at the same temperatures, the different textures appeared. At all temperatures, the complex texture is created consisting of two or three components which are unequally presented.

M-IV-26. THE EFFECT OF NH₄Cl UPON THE PROPERTIES OF A STARTING BATTERY GRID ALLOY**Đ. I. MILOSAVLJEVIĆ and I. D. DOROSLOVAČKI***ICTM - Centre for Chemical Power Sources, Belgrade*

In the course of a search for new possibilities of improving the properties of a Pb-alloy for the starting battery grids, the effect of raffination with ammonium chloride has been studied. It has been found that raffination with the small amounts of NH₄Cl reduces the melting losses of Sb and As, alters for the better the structural characteristics of the alloy, and improves its mechanical and corrosion properties to a certain extent.

XXI САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

ИЗВОДИ РАДОВА

1875

1876

I. ОРГАНСКА ХЕМИЈА

I-1. СИНТЕЗА НОВОГ 5-ХИДРОКСИ-7,8,3',4'-ТЕТРАМЕТИЛЕТРА ФЛАВАНОНА

М. СТЕФАНОВИЋ, Љ. КРСТИЋ, А. ЈОКИЋ, М. ЂЕРМАНОВИЋ, С. МЛАДЕНОВИЋ
Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мейн-лургију, Београд

Кондензацијом 2,6-дихидрокси-3,4-диметокси-ацетофенона са вератрал-алдехидом у присуству КОН у етанолу као растварачу добивен је одговарајући халкон који је закишељавањем са 5% HCl преведен у нови насловни флаванон. Нови флаванон је главни интермедијер за синтезу одговарајућег флавонола, који треба да послужи као моделно једињење за проучавање NMR-спектра свих 3,5-дихидрокси-флавонола.

I-2. СИНТЕЗА АЛДАКТОНА

Б. РИХТЕР, С. МЛАДЕНОВИЋ и М. СТЕФАНОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мейн-лургију, Београд

Остварена је побољшана синтеза алдактона (SC-9420), синтетичког стероида који блокира дејство алдостерона у организму и тиме проузрокује диуретички ефекат. Полазна супстанца за ову синтезу је дехидроепиандростеронацетат (DAA). Побољшање је постигнуто у фази амонијачне соли андролитичке киселине (80% принос) а у фази добивања канренона употребљен је дихлородицијанобензојинон (DDQ) са приносом од 35%.

I-3. ОРРЕНАУЕР-ОВА ОКСИДАЦИЈА СТРОИДНИХ АЛКОХОЛА ПОМОЋУ ДИИЗОБУТИЛАЛУМИНИЈУМ ХИДРИДА (DIBAN) И АЦЕТОНА

Б. ШОЛАЈА и М. СТЕФАНОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мейн-лургију, Београд

DIBAN је већ 25 година познат као селективно редукционо средство. Сада смо нашли да се DIBAN под одређеним условима може користити као ефикасно оксидационо средство и употребити у Орренауер-овој оксидацији. Наша модификација ове реакције састоји се у дејству DIBAN-а на стероидне 5-ен-3-оле и загревању добивеног алкокси деривата са ацетоном као акцептором водоника. Тако су добивени, практично у једној фази, андрост-4-ен-17 β -хидрокси-3-он (тестостерон) из андрост-5-ен-3 β -хидрокси-17-она и холест-4-ен-3-он из холест-5-ен-3 β -ола у приносима од 74—85%.

I-4. STOBBE-OVA KONDENZACIJA FORMIL- I ACETILFEROCENA S ESTERIMA DIKARBOKSILNIH KISELINA

M. LAČAN i V. RAPIĆ

Tehnološki fakultet, Zagreb

Stobbe-ovom kondenzacijom formilferocena s dietilsukcinatom u prisutnosti kalijevog *t*-butilata dobiva se smjesa diastereomera I i II u omjeru 80/20. Sličnom reakcijom acetilferocena sa dietilsukcinatom pripravljena je smjesa III i IV (75/25).



I $n=1$, R=H
 III $n=1$, R=Me
 V $n=2$, R=H

II
 IV

Međutim, kondenzacijom formilferocena s dietilglutaratom dobiva se pretežno *E*-poluester V. Diskutirat će se konformaciona analiza pripremljenih spojeva na temelju UV i ^1H -NMR spektara. Hidrolizom poluestera I–V pripravljene su odgovarajuće dikarboksilne kiseline (VI–X). Proučavane su reakcije spojeva I–X s trifluoracetanhidridom.

I-5. ДОБИВАЊЕ 17 β -АЦЕТОКСИ-16-КЕТО СТЕРОИДА РЕДУКТИВНОМ ДЕОКСИМАЦИЈОМ СТЕРОИДНИХ α -АЦЕТОКСИ АЦЕТОКСИМА ПОМОЋУ ХРОМ-II-АЦЕТАТА

И. В. МИЋОВИЋ, М. М. МОЈАШЕВИЋ и Ј. И. ТРВОЈЕВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и медицина, Београд

Нов начин за претварање алифатичних и ароматичних кетоксима у кетоне примењен је за транспозицију стероидних кетона. Транспозиција 17-кето групе у 16-кето-17 β -ацетате извршена је редуктивном деоксимацијом стероидних α -ацетокси ацетоксима. Испитивана су два случаја хром-II-ацетатне редуктивне хидролизе α -ацетокси ацетоксима и то један у андростанској а други у естроеној серији. Закључено је да је ова реакција од општег карактера и да важи и за стероидне 17-кетоне. Реакција је врло проста и врши се у добром приносу (70–90%).

I-6. ДОБИВАЊЕ ПОЛИБРОМНИХ СТЕРОИДНИХ α,β -НЕЗАСИЋЕНИХ КЕТОНА БРОВОЊЕМ ЗАСИЋЕНИХ КЕТО-СТЕРОИДА С ДИОКСАН-ДИБРОМИДОМ

И. В. МИЋОВИЋ и Б. ЈЕЛЕНКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и медицина, Београд

Вршена су испитивања брмовања засићених 3-кето стероида с молекулским комплексом диоксан-дибромида у диоксану. Реакција полибромовања се врши изузетно лако упоредо са стварањем α,β -незасићених кетона. Дехидробромовањем с литијум карбонатом, литијум бромидом у диметилформамиду добивају се одговарајући добромо-триен и трибромо-триен кето стероиди.

Два незасићена полибромована стероидна кетона међусобно су доведена у везу преко каталитичке хидрогенолизе а затим редукцијом с натријумборхидридом, или преко кисело- односно базно-катализованог диенон-фенолног премештања. Одређивање структуре је вршено физичким методама као и помоћу рендгенске анализе.

1-7. КАТАЛИТИЧКА ХИДРОГЕНОЛИЗА АЛКИЛ-АРИЛ АЗИНА

Б. В. МИЉОВИЋ и **П. Ј. ПАПИЋ**

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Вршено је испитивање каталитичке хидрогенизације алкил-арил азина у присуству 10% паладијума на угљу, под притиском од 1—3 атмосфере и на собној температури. Уместо очекиваног диалкил-арил-хидразина добива се одговарајући угљоводоник у врло добром приносу. Издвајање гасовитог амонијака сугерише да је хидрогенолиза праћена потпуном редукцијом. Закључено је да су и потпуна хидрогенизација и хидрогенолиза потпомогнута присуством бензил-група у непосредној близини до азинске групе.

1-8. СТВАРАЊЕ КЕТОНА ПРИ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТНОЈ ОКСИДАЦИЈИ ЦИКЛОАЛКАНОЛА СРЕДЊЕ ВЕЛИЧИНЕ

Д. ЈЕРЕМИЋ, С. МИЛОСАВЉЕВИЋ, М. Љ. МИХАИЛОВИЋ
и **F. W. WEHRLI**

Природно-математички факултет, Београд, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, и NMR Applications Laboratory, Varian AG, Zug, Швајцарска

У наставку наших испитивања механизма стварања кетона при олово-тетраацетатним оксидацијама секундарних алкохола анализирани су масени и ^{13}C п. т. г. спектри кетона који настају из одговарајућих α -деутерио-циклоалканола средње величине, у циљу утврђивања садржаја и положаја деутеријума.

1-9. ПАРТИЦИПАЦИЈА ХИДРОКСИЛНЕ ГРУПЕ ПРИ ЕПОКСИДАЦИЈИ ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА ПОМОЋУ ПЕРКИСЕЛИНА

М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, С. КОНСТАНТИНОВИЋ и **Д. МАРИНКОВИЋ**

Природно-математички факултет, Београд, Природно-математички факултет, Крајувцац и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитиван је удео партиципације хидроксилне групе при епоксидацији разних олефинских алкохола помоћу перкиселина. Нађено је: (а) да се код 4-пентен-1-ола и одговарајућих метил-супституисаних Δ^4 -алкенола квантитативно врши интрамолекулска циклизација уз учешће хидроксилне групе, при чему постаје смеша петочланих и шесточланих цикличних етара (типа тетрахидрофурфурил-алкохола односно тетрахидро-3-пиранола), чији однос зависи од положаја и броја метил-супституената у полазном алкохолу; (б) да код 5-хексен-1-ола такође долази (међутим спорије) до затварања етарског прстена, али овде на региоселективан начин, тако да постаје само шесточлани тетрахидропиран-2-метанол; поред тога, добива се и нешто нормалног 5,6-епокси-1-хексанола; (с) да код алкохола са удаљенијом двогубом везом, на пример код 6-хептен-1-ола и 7-октен-1-ола, хидроксилна група не учествује у реакцији епоксидације, па се стварају само одговарајући терминални епокси-алкохоли.

I-10. ПРЕМешТАЊА ВОДЕНИКА ПРИ ДЕКАРБОКСИЛАЦИЈИ КАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА ПОМОЋУ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТА

М. Љ. МИХАИЛОВИЋ, В. АНДРЕЈЕВИЋ, Ј. ЈАНКОВИЋ и Д. ФИЛИПОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мetailургију, Београд

Када се олово-тетраацетатна декарбоксилација карбонских киселина примени на киселине с дугачким низом, на пример на ундеканову киселину, поред очекиваних 1-супституисаних фрагментационих производа добивају се и премештени декарбоксилувани моно-супституисани производи са супституентом у положају С(5) и, у мањој мери, у положају С(2). Ово указује да се у првобитно насталим фрагментима, тј. 1-алкил-радикалу и/или 1-алкил-карбонијум-јону, врши 1,5- односно 1,2-премештање водоника, што води формирању алкил-молекулских врста које су електрон-дефицитарне на С(5) односно на С(2). На основу добивених резултата вероватно је да се 1,5-премештање водоника врши слободно-радикалским механизмом а 1,2-премештање водоника јонским механизмом. Нађено је да реакциони услови утичу на однос премештених и непремештених фрагментационих производа.

I-11. СОЛВОЛИТИЧКЕ РЕАКЦИЈЕ НЕКИХ БИЦИКЛИЧНИХ ДЕРИВАТА МОНОСАХАРИДА

Д. МИЉКОВИЋ, Ј. ХРАНИСАВЉЕВИЋ и М. ТЕРЗИН

Природно-математички факултет, Нови Сад

Проучавана је реакција солволизе 2,3,4-три-О-*p*-толуол-сулфонил-1,6-анхидро- β -D-глюкопиранозида у кључалом диметилформамиду, у присуству анхидрованог натријумацетата. Изоловани су, као главни реакциони производи, два незасићена епимерна ацетата и два одговарајућа незасићена алкохола. Хроматографски су раздвојене ацетатна и алкохолна фракција, при чему је уочена знатна нестабилност једног епимерног ацетата, односно њему одговарајућег алкохола. Стабилнији епимерни ацетат алкалном хидролизом даје одговарајући алкохол, који каталитичком хидрогенизацијом при нормалним условима (собна темп., $p_H = 1$ атм.), у присуству Ренијевог никла, прелази у 1,6-анхидро-3,4-дидезокси- β -еритро-хексопиранозу. На основу спектроскопских података, постулиране су структуре интермедијерно награђених епимерних ацетата и алкохола, и предложен је механизам наведене солволитичке реакције. Такође је проучавана солволиза 1,2-циклохексилиден-3,5-О-ди-*p*-толуолсулфонил- α -D-ксилофуранозе у кључалом диметилформамиду у присуству анхидрованог калијумацетата, при чему су изоловани: 1,2-циклохексилиден-3-О-*p*-толуолсулфонил-5-О-ацетил- α -D-ксилофураноза, 1,2-циклохексилиден-5-О-ацетил-3-дезокси- α -D-еритропент-3-енофураноза, и 1,2-циклохексилиден-3,5-ди-О-ацетил- α -D-рибофураноза. Структуре реакционих производа утврђене су на основу спектроскопских података и предложен је механизам реакције солволизе.

I-12. ИСПИТИВАЊЕ РЕАКТИВНОСТИ ПИРАЗОЛКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА СА ДИАЗОДИФЕНИЛМЕТАНОМ У ДИМЕТИЛФОРМАМИДУ

М. РАДОЈКОВИЋ-ВЕЛИЧКОВИЋ, М. МИШИЋ-ВУКОВИЋ и Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана је реактивност пиразолкарбонских киселина (пиразол-3/или 5/-карбонска киселина, пиразол-4-карбонска киселина, пиразол-3,5-дикарбонска киселина и пиразол-3,4-дикарбонска киселина) са diazodifenilmetanom у растварачима етанолу и диметилформамиду, Одређене константе брзине реакције поређене су са раније добивеним подацима за брзине реакције пиридинкарбонских и имидазолкарбонских киселина са diazodifenilmetanom, и дискутован је утицај резонанционих и индуктивних ефеката на реактивност испитиваних хетероциклических киселина, Потврђена је корисност диметилформамида као растварача за реакцију са diazodifenilmetanom, посебно за испитивање веома јаких киселина, као и оних које се тешко растварају у апсолутном етанолу.

I-13. ОДНОС СТРУКТУРЕ И РЕАКТИВНОСТ КОД 5,10-СЕКО-СТЕРОИДНИХ МОЛЕКУЛА

Љ. ЛОРЕНЦ, В. ПАВЛОВИЋ и М. Љ. МИХАИЛОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Упоредивањем реактивности естара епимерних 3α - и 3β -хидрокси-5,10-секо-1(10)-холестен-5-она при хемијским трансформацијама које се врше са хомаоилном и трансануларном интеракцијом, нађено је да у свим проучаваним случајевима 3β -епимери реагују брже од одговарајућих 3α -изомера. Посматране разлике у реакционим брзинама могу се објаснити променом конформације десеточланог прстена 5,10-секо-стероидног молекула, као последица промене конфигурације на C-3 атому код 3α - и 3β -естара. Стабилне конформације епимерних C-3 ацетата одређене су на основу ^{13}C NMR спектра и рендгенском анализом.

I-14. ОДРЕЂИВАЊЕ ИНДУКТИВНИХ (ТАФТ-ОВИХ) КОНСТАНТИ ЦИКЛОАЛКЕНИЛ-ГРУПА

Г. НИКОЛИЋ, М. СОКОЛОВ и М. МУШКАТИРОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Одређиване су Тафт-ове поларне константе изомерних циклохексенил- и изомерних циклопентенил карбинил-група, извођењем алкалне и киселе хидролизе одговарајућих етил-естара циклоалкенилсирћетних киселина на 25°C у 70% (v/v) раствору ацетон-вода. Добијене вредности су дискутоване.

I-15. КИНЕТИКА РЕАКЦИЈЕ ТЕРМИЧКЕ ДЕАЛКИЛАЦИЈЕ p-и m-СУПСТИТУИСАНИХ 2,4-БИС(α -ФЕНИЛЕТИЛАМИНО)-6-ХЛОРО-S-ТРИАЗИНА

Б. ЈОВАНОВИЋ, М. МУШКАТИРОВИЋ и Ж. ТАДИЋ

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд

Одређена је брзина реакције термичке деалкилације p-и m-супституисаних 2,4-бис(α -фенилетиламино)-6-хлоро-s-триазина, на четири различите температуре. На основу кинетичких параметара добијених из оних мерења дискутована је структура прелазног стања.

I-16. ДОПРИНОС ИСПИТИВАЊУ ПОЛИМЕРИЗАЦИЈЕ ЕПОКСИДНЕ СМОЛЕ

Љ. БРАШЊЕВИЋ, В. РАШКОВИЋ, Ж. КНЕЖЕВИЋ и С. МАРИНКОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд – Винча

Процес полимеризације епоксидне смоле је испитиван уз помоћ инфра-црвене спектроскопије, одређивањем епоксидног еквивалента, степена умрежености и другим методама. Извршена испитивања су повезана са поступком добијања композитног материјала угљенична влакна/епокси смола.

I-17. ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ИМОБИЛИЗАЦИЈЕ И КИНЕТИКЕ ЕНЗИМАТСКЕ РЕАКЦИЈЕ ГЛУКОАМИЛАЗЕ

А. БЕЛИНЕО, В. БЕРМАНОВИЋ, М. ЈАНИЋ, М. МИЛОСАВЉЕВИЋ и В. ВАНЂЕЛ

Институт за хемију, технологију и мешалургију, Београд

Користећи две методе имобилизације: оклудовање у полиакриламидном гелу и ковалентно везивање за полиакриламидни носач добијена су два препарата имобилизованог ензима глукоамилазе, ензима који се примењује за индустријско добијање глукозе из скроба. Оба типа имобилизованих ензима сачувала су своју ензиматску активност и показала стабилност у току више месеци. Проучавана је кинетика ензиматске реакције имобилизованом глукоамилазом, а добијени резултати указују на могућност примене имобилизованих ензима у индустријске сврхе.

I-18. УТИЦАЈ ТВРДОЋЕ ВОДЕ НА ЕНЗИМСКЕ АКТИВНОСТИ ЈЕЧМЕНОГ СЛАДА

Д. ПЕЈИН и Р. РАЗМОВСКИ

Технолошки факултет, Нови Сад

У овом раду испитали смо како утиче пролазна (NaHCO_3), стална (MgSO_4) и меша пролазне и сталне тврдоће на ензимске активности јечменог слада. Припремљени су узорци воде: 0,5, 10, 15, 20 и 25°N пролазне, сталне и меше пролазне и сталне (1 : 1) тврдоће. Растворима познате тврдоће одредили смо рН и показало се да се рН раствора пролазне тврдоће повећава од 7,0 до 7,9 повећањем тврдоће воде. Раствори сталне тврдоће имали су рН вредности у киселој области. Растворима меше пролазне и сталне тврдоће порастом тврдоће повећавао се рН и то од 7,0 до 7,6. Резултати амилolitске

активности су показали да се порастом пролазне тврдоће смањује амилолитска активност за око четири пута код тврдоће воде од 25°N у односу на дестилирану воду. Стална тврдоћа повољно делује на амилолитску активност која се повећава порастом тврдоће воде. Протеолитска активност јечменог слада се смањује порастом пролазне и сталне тврдоће. Применом смеше сталне и пролазне тврдоће амилолитска активност јечменог слада расте за око 2 пута (код 25°N у односу на дестиловану воду), а протеолитска активност јечменог слада се смањује порастом тврдоће сталне и пролазне тврдоће.

I-19. ХЕМИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ЛИШАЈЕВА XANTORIA PARIETINA И PARMELIA SP. И ЊИХОВО ДЕЈСТВО НА ВИРУС МОЗАИКА ДУВАНА

J. ВУЧЕТИЋ, Д. КАЛУЂЕРОВИЋ и А. ЛУКИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за дуван, Београд

Хемијском анализом лишaja Xantoria parietina и Parmelia sp. одређена је влага, пепео, азот, беланчевине, аминокиселине, микроелементи и шећери. Испитиван је утицај воденог екстракта датих лишaja на вирус мозаика дувана и утврђено је да лишajеви Xantoria parietina и Parmelia sp. спречавају развиће вируса мозаика дувана.

I-20. ХЕМИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ДОМАЋЕ БИЉКЕ ARTEMISIA MARITIMA L. (COMPOSITAE) — ПОДВРСТЕ A. SALINA И A. MONOGINA

М. СТЕФАНОВИЋ, М. БЕРМАНОВИЋ и С. МЛАДЕНОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мешалурiju, Београд

Хроматографијом на стубу силикагела пречишћеног хлороформског екстракта надземних делова домаће биљке Artemisia maritima L. (Compositae) — варијетета A. salina и A. monogina, убране на Великим вршачким ритовима, изоловани су и идентификовани из обе подврсте, ароматични производ — ксантоксилин, т. т. 77—78°С (2,4-диметокси-6-хидроксиацетофенон), и еусдемански тип сесквитерпенског лактона — β-сантонин. Из подврсте A. salina изоловани су такође и два нова сесквитерпенска лактона еусдеманске серије т. т. 228° и 178°С, и њихове структуре одређене на основу ИЦ, НМР и масених спектра.

I-21. ОДНОСИ ЈЕДАРНИХ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНСКИХ КИСЕЛИНА (ДНК) И ОСТАЛИХ КЛАСА ОВИХ МАКРОМОЛЕКУЛА У РАЗЛИЧИТИМ ФАЗАМА ДИФЕРЕНЦИЈАЦИЈЕ ХРИЗАНТЕМЕ (CHRYSANTHEMUM MORIFOLIUM)

J. ПЕТРОВИЋ, М. КИДРИЧ и М. НЕШКОВИЋ

Институт за биолошка истраживања „Синиша Сijanковић”, Београд и Природно-математички факултет, Београд

Проучавани су односи главне — једарне фракције ДНК и осталих фракција ДНК изолованих из апикалног меристема хризантеме (Chrysanthemum morifolium) у току и након диференцијације и из листа који, као што се зна, може да прими „сигнал” за диференцијацију. Добијени резултати показују да је заступљеност главне—једарне фракције ДНК у поређењу са осталим класама ових макромолекула различита у проучаваним ткивима и да се мења током диференцијације.

I-22. ПРОУЧАВАЊЕ САСТАВА ЛИПИДНЕ ФРАКЦИЈЕ ОКТОКОРАЛА EUNICELLA STRICTA

Ш. А. БАРМАТИ, Д. М. ПИАТАК, М. ШАБАН и М. Ј. ГАШИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мелиорацију, Београд

Осушени и самлевени октокорал *Eunicella stricta* (класа: Anthozoa, подкласа: Octocorallia, ред: Gorgonaria, фамилија: Plexauridae) сакупљен у Которском заливу, екстрахован је етанолом у току 48 часова на собној температури. Уобичајеним поступком одвојене су у води растворне компоненте а остатак хроматографисан на стубу силикагела. Изоловане су следеће класе једињења: естри, више масне киселине, виши алкохоли, стероли и глицерил етри. Идентификација једињења у оквиру појединих класа извршена је гасно-хроматографско-масено-спектрометријском анализом.

I-23. ПРОУЧАВАЊЕ САСТАВА ЛИПИДНЕ ФРАКЦИЈЕ ХЕКСАКОРАЛА CLADOCORA CESPITOSA

Ш. А. БАРМАТИ, Д. М. ПИАТАК, М. ШАБАН и М. Ј. ГАШИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мелиорацију, Београд

Осушени и самлевени хексакорал *Cladocora cespitosa* (класа: Anthozoa подкласа: Hexacorallia, ред: Madreporaria) сакупљен у Которском заливу, екстрахован је етанолом на собној температури у току 48 часова. Уобичајеним поступком одвојене су у води растворне компоненте а остатак хроматографисан на стубу силика-гела. Изоловане су следеће класе једињења: угљоводоници, естри, више масне киселине, виши алкохоли, стероли и глицерил етри. Идентификација једињења у оквиру појединих класа извршена је гасно-хроматографско-масено-спектрометријском анализом.

I-24. СТРУКТУРА ЈЕДНОГ ХЕТЕРОПОЛИСАХАРИДА ИЗОЛОВАНОГ ИЗ ХРАСТОВОГ ЛИШАЈА EVERNIA PRUNASTRI (L) ACH.

М. ХРАНИСАВЉЕВИЋ-ЈАКОВЉЕВИЋ, Р. ДИМИТРИЈЕВИЋ, Ј. МИЉКОВИЋ-СТОЈАНОВИЋ и В. М. МИЋОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и мелиорацију, Београд

Испитивана је структура једног у води растворног полисахарида изолованог из храстовог лишља *Evernia prunastri* (L) Ach. На основу тоталне хидролизе, студије метилованог производа и перјодатне оксидације утврђено је да је испитивани полисахарид кисели галактоглукоманан. Главни низ сачињен је од глукопиранозних и манопиранозних јединица везаних (1→4)- и (1→3)-гликозидним везама. Галактопиранозне јединице највероватније се налазе само као терминалне нередукционе групе, а уронска киселина изгледа да је компонента главног низа полисахарида. Предложена је и дискутована структура испитиваног хетерополисахарида.

I-25. ПАРЦИЈАЛНА СЕКВЕНЦА β -НИЗА ХЕМОГЛОБИНА ФАЗАНА**Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ и И. ГРЖЕТИЋ***Природно-математички факултет, Београд*

Изолован је и пречишћен β -низ чисте генетске компоненте хемоглобина фазана (β_1) који је окарактерисан одређивањем N- и C-терминалних аминокиселина и аминокиселином. Одређена је парцијална секвенца са N-терминала.

I-26. ПАРЦИЈАЛНА СЕКВЕНЦА α -НИЗА ХЕМОГЛОБИНА ФАЗАНА**Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ и Н. АНТОНИЈЕВИЋ-ЈЕФТЕНИЋ***Природно-математички факултет, Београд*

Из крви фазана изолован је хемоглобин који је на DEAE-Sephadex-у одвојен у три компоненте. Полипептидни низови овог хемоглобина одвојени су на Amberlite-у CG-50 концентрационим градијентом 2M карбамид/3N HCOOH (pH 2) и 10M карбамид/3N HCOOH (pH 2). Добијени α -низ је окарактерисан одређивањем N- и C-терминалних аминокиселина и аминокиселином. Одређена је парцијална секвенца низа са N-терминала.

I-27. ОДВАЈАЊЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ГЕНЕТСКИХ КОМПОНЕНТИ И НИЗОВА ХЕМОГЛОБИНА ФАЗАНА**В. НИКЕТИЋ, Б. ГРУЈИЋ-ИЊАЦ и С. БРАНКОВИЋ***Природно-математички факултет, Београд*

Диск електрофорезом на полиакриламидном гелу утврђено је да је хемоглобин фазана полиморфан па су проучене методе за одвајање генетских компоненти на DEAE-Sephadex-у и CM-целулози. Добијене су по три компоненте које су окарактерисане диск електрофорезом одређивањем N-терминалних аминокиселина и аминокиселином. Проучаване су и методе за дисоцијацију тетрамерног хемоглобина фазана и за добијање чистих α - и β -низова.

I-28. ГЕОЛИПИДИ СТАРИХ СЕДИМЕНАТА. I. ПОЛИЦИКЛИЧНИ АЛКАНИ „БИТУМЕНА” АЛЕКСИНАЧКОГ БИТУМИНОЗНОГ ШКРИЉЦА**М. ШАБАН, Ж. ТЕШИЋ и Д. ВИТОРОВИЋ***Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Идентификација геоплипидних састојака „битумена” старих седимената од значаја је како за одређивање порекла, тако и за утврђивање врсте и степена дијагенетских и матурационих промена органске супстанце седимента. Упознавање ових промена с једне стране доприноси бољем разумевању геолошке историје седимента, а с друге стране омогућава да се процени да ли је, и у којој мери, испитивани седименти изворна стена за нафту. Фракцији полицикличних алкана „битумена”, захваљујући сложености и специфичности структуре ових молекулских фосила, придаје се посебан значај у оваквим студијама органске супстанце седимената. У том смислу, из „бензолског битумена”

алексиначког битуминозног шкриљца изолована је фракција полицикличних алкана комбинованим хроматографским методама, раздвајањем помоћу молекулских сита и грађењем клатрата. Поједине компоненте у изолованој смеси полицикличних алкана идентификоване су гаснохроматографски и комбинованом гаснохроматографско-масеноспектрометријском анализом.

I-29. ГЕОЛИПИДИ СТАРИХ СЕДИМЕНАТА. II. АЛИФАТИЧНИ КЕТОНИ „БИТУМЕНА” АЛЕКСИНАЧКОГ БИТУМИНОЗНОГ ШКРИЉЦА

М. ШАБАН и Д. ВИТРОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Састојци „битумена” алексиначког битуминозног шкриљца, који по поларности долазе између неполарних угљоводоника и поларних киселина, представљају врло сложену смесу геолпида. У току наших ранијих испитивања, у овој фракцији су идентификовани, по први пут у седиментима, неки нови типови једињења као што су алифатични γ -лактони (Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1687 (1973)) и бициклични γ -лактони (Adv. in Org. Geoch. 1977). У овом раду биће изложени резултати идентификације састојака кетонске фракције, до којих се дошло у наставку испитивања кисеоничних једињења геолпидне фракције „битумена” алексиначког шкриљца. Кетонска фракција је изолована из „битумена” хроматографијом на стубу, а идентификација је извршена гаснохроматографско-масеноспектрометријском комбинованом анализом.

I-30. МЕТОДА ЗА РАЧУНАЊЕ РАСПОДЕЛЕ НАЕЛЕКТРИСАЊА У ОРГАНСКИМ МОЛЕКУЛИМА

Љ. ДОШЕН-МИЋОВИЋ, N. L. ALLINGER и Д. ЈЕРЕМИЋ

Природно-математички факултет, Београд, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Универзитет у Цорџији, Ајенс, Цорџија, С.А.Д.

Del Re је применио методу за рачунање расподеле наелектрисања засновану на апроксимацији МО-LCAO теорије с намером да израчуна наелектрисања која потичу од индуктивног ефекта. Метода је сада проширена (укључујући посматрање суседних веза) на интеракције свих веза у молекулу преко модела тачкастог дипола, и примењена је у рачунању расподеле наелектрисања код различитих малих молекула који садрже поларне везе. Рачунања су проверена упоређивањем с диполним моментима који су експериментално одређени.

I-31. УТИЦАЈ ЕНЕРГИЈЕ СОЛВАТАЦИЈЕ НА КОНФОРМАЦИОНУ РАВНОТЕЖУ

Љ. ДОШЕН-МИЋОВИЋ и N. L. ALLINGER

Природно-математички факултет, Београд, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, и Универзитет у Цорџији, Ајенс, Цорџија, С.А.Д.

Испитиван је утицај солватације на конформациону равнотежу употребљавајући молекулско механичку методу. Електростатичка теорија утицаја средине примењена је на енергетску разлику између конформера заједно са

електростатичким и стерним интеракцијама у молекулу. Поступак се састоји у рачунању ефективних тачкастих наелектрисања смештених у језгрима атома у молекулу. Диполни икваторуполни моменат молекула су затим израчунати и њихова енергија солватације у разним растварачима је нађена уз употребу ефективних диелектричних константи тих растварача. Резултати су задовољавајући.

I-32. РЕД ВЕЗЕ И ЊЕГОВА ЗАВИСНОСТ ОД МОЛЕКУЛСКЕ СТРУКТУРЕ

И. ГУТМАН

Природно-математички факултет, Крагујевац

Применом математичког апарата теорије графова могуће је оценити структурне факторе који одређују ред везе у конјугованим угљоводоницима. Испитивана је зависност реда везе од прстенова који су присутни у молекулу.

I-33. РАСПОДЕЛА НАБОЈА У АЛТЕРНАНТНИМ КОНЈУГОВАНИМ СИСТЕМИМА СА ЈЕДНИМ ХЕТЕРОАТОМОМ

И. ГУТМАН

Природно-математички факултет, Крагујевац

Методама квантне хемије испитивана је расподела π -електрона у алтернантним конјугованим молекулима са једним хетероатомом. Основни закључак рада је да су набоји дуж сваког ланца угљеникових атома у молекулу наизменично позитивни и негативни. Набој атома нагло опада с повећањем растојања од хетероатома.

I-34. OVISNOST NOMO-NNMO RAZLIKE KONJUGIRANIH UGLJIKOVODIKA O STRUKTURI PRIPADNIH MOLEKULARNIH GRAFOVA

A. GRAOVAC i N. TRINAJSTIĆ

Institut „Ruder Bošković“, Zagreb

Reaktivnost molekula se može povezati sa razlikom energija između NOMO (najviša okupirana molekularna orbitala) i NNMO (najniža neokupirana molekularna orbitala) energetske nivoa. Za alternantne konjugirane ugljikovodike smo našli jednu jednostavnu ocjenu (odozdo) za NOMO-NNMO razliku, koja sadrži samo dva strukturna parametra (broj Kekulé-ovih i Dewar-ovih struktura) pripadnih molekularnih grafova. Diskutirali smo rezultate, kao i moguća poboljšanja uzimanjem u obzir i drugih strukturnih parametara.

I-35. SINTEZA 2,4-DISUPSTITUIRANIH 1,5-BENZODIAZEPINA

M. LAČAN, I. SUŠNIK-RYBARSKI i D. BATURIĆ

Tehnološki fakultet, Zagreb

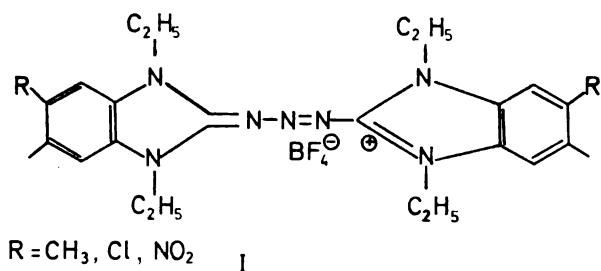
U toku radova na sintezi 1,5-benzodiazepina provedena je reakcija *o*-fenilendiamina sa simetričnim β -triketoniama. Studiran je utjecaj tautomernih formi β -triketona na strukturu dobivenih produkata. Struktura novih spojeva izučavana je kemijskim i spektrometrijskim metodama.

I-36. SINTEZA I ISPITIVANJE STRUKTURE NOVIH BOJA REDA TRIAZATRIMETINCIJANINA

N. KOPRIVANAC, H. BALLI i J. JOVANOVIĆ-KOLAR

Tehnološki fakultet, Zagreb

Pripravljene su i studirane do sada neopisane heterocikličke acidium soli sa benzimidazolnim prstenom, koje sa alkalijevim azidom stvaraju nove tipove simetričnih triazatrimetinskih boja (I) odličnih kolorističkih svojstava.



Reakcija se odvija preko nestabilnih tetraazo — spojeva kao međuprodukata. Struktura novih spojeva je potvrđena elementarnom analizom, UV i IR spektrima.

II. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

II-1. ТЕРМОХЕМИЈА РАСТВАРАЊА НЕКИХ КРИСТАЛОХИДРАТА МАГНЕЗИЈУМА У ВОДИ, МЕТИЛ-АЛКОХОЛУ И ЊИХОВИМ СМЕШАМА ПРИ 298 К

С. К. МИЛОЊИЋ, М. М. КОПЕЧНИ и Р. А. БЕРКИ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча

Помоћу калориметра са изотермским омотачем при 298 К одређене су промене енталпије при растварању, ΔH_m , кристалохидрата $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg(ClO_4) \cdot 6H_2O$, $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ и $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$ у води и метилалкохолу, а такође ΔH_m $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ у мешаном растварачу водаметилалкохол. Из експерименталних података израчунате су промене енталпије при растварању наведених соли при бесконачном разблажењу, ΔH° . За $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ дата је зависност $\Delta H^\circ = f(x)$, где је x молски удео CH_3OH у мешаном растварачу.

II-2. ЈЕДНАЧИНА СТАЊА РЕАЛНОГ ГАСА У ГРАВИТАЦИОНОМ ПОЉУ

Љ. КОЛАР-АНИЋ и Б. МИЛИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за физику, Београд

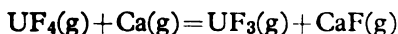
На основу класичне статистичке механике може бити изведена једначина стања реалног гаса у гравитационом пољу, под претпоставком да је запремина система ограничена ($V < V$ једног мола идеалног гаса под нормалним условима).

II-3. ТЕРМОХЕМИЈСКА ИСПИТИВАЊА НИЖЕ-ВАЛЕНТНИХ ФЛУОРИДА УРАНА ПОМОЋУ МАСЕНЕ СПЕКТРОМЕТРИЈЕ

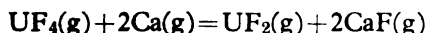
К. Ф. ЗМБОВ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча

Интерес за особине ниже-валентних флуорида урана нагло је порастао у последње време у вези са интензивним радом на равоју ласерских метода за сепарацију изотопа урана. У овом раду масеноспектрометријска мерења хемијских равнотежа и судара електрона са молекулима су примењена за проучавање стабилности гасовитих молекула UF_4 , UF_3 и UF_2 на високим температурама. Ови молекули су добивени реакцијом калцијум-флуорида са уранијумом у ефузионој хелији на 1200 до 1300 К. Енталпије хемијских равнотежа



и



одређене су методом другог и трећег закона термодинамике. Из ових података и из резултата проучавања јонизације и дисоцијације молекула при судару а електронима одређених енергија израчунате су топлоте стварања, енергије дисоцијације и потенцијали јонизације нижих флуорида урана.

II-4. МАСЕНОСПЕКТРОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ЈОНИЗАЦИЈЕ И ДИСОЦИЈАЦИЈЕ МОЛЕКУЛА CS_2 ПРИ СУДАРУ СА ЕЛЕКТРОНИМА

М. МИЛЕТИЋ, М. ВЕЉКОВИЋ и К. Ф. ЗМБОВ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча

Испитивање молекула CS_2 је од интереса у вези са бољим упознавањем процеса загађења атмосфере и примени овог молекула у новим типовима хемијских ласера. У овом раду испитивана је интеракција CS_2 са снопом електрона тачно дефинисаних енергија. Мерени су прагови различитих процеса јонизације и фрагментације и одређени потенцијали појављивања јона CS_2^+ , CS^+ , C^+ и S^+ . Проучавана је фина структура јонизационих ефикасности посматраних јонских врста и утврђени енергетски прагови за неколико ексцитационих процеса.

II-5. ГАЛВАНОМАГНЕТСКЕ И МАГНЕТСКЕ ОСОБИНЕ ПИРОКАРБОНА СА НИСКИМ САДРЖАЈЕМ СИЛИЦИЈУМА

С. ДИМИТРИЈЕВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча

Испитиван је угицај присуства малих количина силицијума на галваномангнетске и магнетске особине пирокарбона депонованог на средњој температури. Мерени су Hall-ов ефект, специфични отпор и магнетоотпорност у температурском интервалу 4,3—300 К, а мерења дијамагнетске суцептибилности и њене анизотропије су вршена у интервалу 77—300 К. Обиман експериментални материјал указује да присуство силицијума изазива благо повишавање Фермијевог нивоа, што је вероватно последица побољшања структурних особина пирокарбона.

II-6. ПРОУЧАВАЊЕ ОСОБИНА ПИРОЛИТИЧКОГ КАРБОНА

Ч. СУЖЊЕВИЋ, З. ЛАУШЕВИЋ, С. ДИМИТРИЈЕВИЋ и С. МАРИНКОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча

Испитиване су особине пирокарбона депонованог на разним температурама у интервалу 1200—2150°C, као и угицај присуства малих концентрација силицијума на ове особине. Предложено објашњење особина средњетемпературског пирокарбона претпоставља да овај садржи знатну количину аморфног материјала, за разлику од високотемпературског пирокарбона. Депоновање у присуству силицијума на средњим температурама има за последицу добијање пирокарбона са 0,1—0,2% Si, који такође не садржи аморфни материјал.

II-7. ПРОМЕНА ПОРОЗНЕ СТРУКТУРЕ КАТАЛИЗАТОРА ЗА НИСКОТЕМПЕРАТУРНУ КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕНМОНОКСИДА У РЕАКЦИОНИМ УСЛОВИМА

Н. ЈОВАНОВИЋ и Ж. ЈОВАНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и мейалургију, Београд

Методама сорпционо-структурне анализе и живине порозиметрије испитивана је порозна структура неколико комерцијалних катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмонооксида. Испитивани су узорци катализатора пре активације, после активирања у радним условима и узорци катали-

затора термички деактивирани у индустријском реактору. Установљено је да процеси који се одигравају у току активације катализатора доводе до незнатне промене порозне структуре. Прегревање катализатора у радним условима изнад температуре од 773 К изазива како фазне промене катализатора тако и синтеровање зрна катализатора што има за последицу пад специфичне површине за више од 50% и образовање већег удела макро пора. Ово се одражава на битно смањење механичке отпорности деактивираних катализатора

II-8. УТИЦАЈ НАЧИНА ПРИПРЕМАЊА НА ТЕКСТУРИ И СТРУКТУРУ СИСТЕМА $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

П. ПУТАНОВ и Е. КИШ

Технолошки факултет, Нови Сад

Испитиван је утицај начина припремања на текстуру и структуру система $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Узорци су припремљени копреципитацијом, механичким мешањем и импрегнацијом, са садржајем никла од 5, 10 и 20 теж. %. Синтетизовани узорци су термички третирану у ваздуху на температури од 400, 700 и 1100°C у току 6 часова. Укупна порозност узорака одређена је пикнометријски, средњи пречник најзаступљенијих пора Hg -порозиметријски, а специфична површина узорака динамичком нискотемпературном адсорпцијом азота. Структура узорака одређена је дифракцијом X — зрака.

II-9. ПРОМЕНЕ СВОЈСТАВА $\text{Co}-\text{Ni}-\text{Mo}$ КАТАЛИЗАТОРА У ТОКУ ХИДРОРАФИНАЦИЈЕ УЉАНИХ ФРАКЦИЈА НАФТЕ

Е. ЧАВЧИЋ, О. СЕЛАКОВИЋ и М. ЈОВАНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитан је $\text{Co}-\text{Ni}-\text{Mo}$ катализатор, комерцијалног типа, после примене у процесу хидрорафинације уљних фракција домаће нафте, при различитим условима вођења процеса. Применом рендгеноструктурне анализе, диференцијалне термијске анализе и инфрацрвене спектроскопије испитане су промене у структури катализатора и корелиране са процесним параметрима и карактеристикама хидрорафинисане шарже. На основу добијених резултата продискутовани су могући узроци деактивације катализатора у наведеном процесу.

II-10. ТЕРМОСТАБИЛНОСТ ПАЛЕЋЕГ ТИПА ВАНАДИЈУМСКОГ КАТАЛИЗАТОРА ЗА ОКСИДАЦИЈУ СУМПОРДИОКСИДА

П. ПУТАНОВ, Д. СМИЉАНИЋ, Г. ВАЛЧИЋ, М. ДОЈЧИНОВИЋ, Б. ЂУКАНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Технолошки факултет, Нови Сад

У циљу разјашњења механизма термичке деградације праћене су промене у фазном саставу, порозној структури, специфичној површини, температури паљења и каталитичкој активности два комерцијална типа палећег катализатора за оксидацију SO_2 , настале под различитим симулираним радним условима температуре и састава реакционе гасне смеше. Ови резултати су упоређени са променама поменутих карактеристика, насталим у експлоатацији под реалним процесним условима.

II-11. ФЕНОМЕНОЛОШКО ОПИСИВАЊЕ СУЖЕЊА НМР ЛИНИЈЕ УСЛЕД КРЕТАЊА

С. МАЦУРА, Н. ЈУРАНИЋ и Д. ВУЧЕЛИЋ

*Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемiju, технологију и мата-
материју, Београд*

За описивање суужења НМР линије услед кретања, предложена је нова феноменолошка једначина облика:

$$\ln \frac{A-W}{W-B} = - \frac{E_a}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + k$$

где је A — ширина линије у крутој решетки, W — ширина линије у области суужења, B — ширина комплетно сужене линије, E_a — енергија активације, ΔS — ентропија активације, R — гасна константа, T — апсолутна температура и k — параметар који зависи од НМР осетљивости. На основу ове једначине могуће је одредити E_a и ΔS за процес суужења линије, из мерења ширина линије или T_2 релаксационог времена. Примена једначине демонстрирана је на систему $H_2O/13X$ у коме су параметри кретања раније одређени на основу T_1 и T_2 мерења. У израчунатим вредностима добијена је сагласност са грешком мањом од 10%, што је сасвим задовољавајуће, с обзиром на сложеност система.

II-12. РОТАЦИОНА АНАЛИЗА ТРАКА В—А ПРЕЛАЗА $^{13}C^{16}O^+$

Љ. ЧОНКИЋ, Ј. ЈАЊИЋ и Д. С. ПЕШИЋ

*Институт за физику, Нови Сад и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд
— Винча*

Применом цези за пражњење са шупњом катодом добијен је у интервалу од 4200—3700 Å, при високом разлагању, емисиони спектар В—А прелазу трака $^{13}C^{16}O^+$ молекула које се проређују према U. V. — делу. На основу ротационе анализе трака 0—0, 0—1 и 1—0 израчунате су молекулске константе за стања $V^2\Sigma^+$ и $A^2\Pi$ обухваћена овим прелазима.

II-13. ПОРЕЂЕЊЕ ФРЕКВЕНЦИЈА ИНФРАЦРВЕНИХ И РАМАНСКИХ ТРАКА КОД ПРОСТИХ ТЕЧНОСТИ

С. Р. СТОЈКОВИЋ и С. В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Подаци о вибрационим фреквенцијама течности, узети из литературе, често се приметно разликују, нарочито ако се пореде исти прелазни мерени у инфрацрвеном и раманском спектру. Да би се установило да ли су ове разлике стварне, предузето је мерење фреквенција више трака у оба спектра са пажљиво калибрисаним скалама. Мерени су поједини максимуми трака у CCl_4 , $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_2$, C_6H_6 и CS_2 у течном стању. Нађене су стварне разлике од 2 до 3 cm^{-1} код траке $\nu_3 CCl_4$ и трака ν_2 и $\nu_2 CS_2$. У првом случају разлика је приписана суперпонирању трака течности са тракама заостале слободне ротације молекула, чији се интензитети разликују у инфрацрвеном и раманском спектру. Код CS_2 разлика се приписује знатно различитим полуширинама истих трака у два спектра. У случајевима када је трака широка (и забрањена) непотпуно раздвојене изотопске и „вруће” траке изазивају помак максимума трака.

II-14. ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА РАВНОТЕЖЕ У РАСТВОРИМА КАРБАМАТА АЛИФАТИЧНИХ АМИНА У ОРГАНСКИМ РАСТВОРАЧИМА

У. МНОЧ и С. В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

ИЦ спектри раствора карбамата показали су да у растворима ових једињења, у органским растварачима, постоји сложена равнотежа између више молекуларних врста. На основу података добивених из ИЦ спектра дат је механизам реакције између примарних и секундарних алифатичних амина и угљендиоксида у недисоцирајућим растварачима. Анализиране су кинетичке и термодинамичке величине за ову реакцију на основу чега смо утврдили да се у реакцији између алифатичних амина и угљендиоксида ради о низу консекутивних повратних реакција. На собној температури реакција тече спонтано до изградње мономера. За више концентрације, односно ниже температуре утврдили смо постојање димера.

II-15. ИЗРАЧУНАВАЊЕ ЕЛЕМЕНТАРНОГ СЕПАРАЦИОНОГ ФАКТОРА У РЕАКЦИЈИ ИЗМЕНЕ УГЉЕНДИОКСИД — КАРБАМАТ ЗА $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

У. МНОЧ и С. В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Продискутован је утицај сложене равнотеже која постоји у растворима карбамата у органским растварачима на изотопску измену и добијање угљеника обогаћеног изотопом масе 13. Сугерисани су услови за које се могу добити највећа обогаћења. Израчунате су вредности елементарног сепарационог фактора на основу спектроскопских података из ИЦ спектра које смо снимили и нашли да је највећи за јонски пар и износи 1,009, односно 1,007 за карбамате пропил-амина и диетил-амина. За димер сепарациони фактор има минималну вредност и најближи је јединици.

II-16. ТЕОРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ИНФРАЦРВЕНОГ И УЛТРАВИОЛЕТНОГ СПЕКТРА N_2H_2

М. ПЕРИЋ, R. J. BUENKER и S. D. PEYERIMHOFF

Природно-математички факултет, Београд и Универзитет Бон, С. Р. Немачка

Извршено је испитивање инфрацрвеног и ултравиолетног спектра N_2H_2 молекула, коришћењем ab initio методе. Израчунате су вибрационе фреквенције у основном и првом побуђеном ($^1\text{B}_g$) стању као и вероватноће прелаза. На основу ових података интерпретирани су експериментално добивени спектри и предложена нова асигнација неких трака.

II-17. AB INITIO ИЗРАЧУНАВАЊЕ ВИБРАЦИОНИХ ЕНЕРГИЈА ТРОАТОМСКИХ МОЛЕКУЛА

М. ПЕРИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Развијена је метода за ab initio израчунавање вибрационих енергија триатомских молекула и примјењена на HCN молекул. Узети су у обзир и анхармонијски чланови у развоју потенцијалне енергије.

II-18. РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА ЦИЈАНАМИДА. ИДЕНТИФИКАЦИЈА НЕКИХ ПРОИЗВОДА РАДИОЛИЗЕ

С. ЈОВАНОВИЋ, З. ДРАГАНИЋ и И. ДРАГАНИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд – Винча

Радијациона хемија водених раствора једноставних нитрила указује на могућности абиотичког стварања молекула које су значајне за хемијску еволуцију пребиолошког света. У овом су раду идентификовани производи који настају дејством гама-зрачења на водене растворе цијанамида. Гасна хроматографија и препаративна хроматографија на папиру су коришћене за одвајање, а техника аминокиселинске анализе и спектроскопије (UV), флуоресценција, ИЦ и НМР) за идентификовање радиолитичких продуката. Добивени подаци иду у прилог ранијим налазима на воденим растворима различитих нитрила и цијанида, којима је показано да је јонизујуће зрачење могло да буде значајан извор енергије за процес еволуције у воденом медијуму.

II-19. РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА ЦИЈАНИДА: ОЛИГОМЕРИ СА КАРАКТЕРИСТИКАМА ПЕПТИДА

В. НИКЕТИЋ, З. ДРАГАНИЋ и И. Г. ДРАГАНИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд – Винча

Озрачивањем разблажених водених раствора цијанида γ -зрацима ^{60}Co настају и олигомери пептидне природе. Разрађен је поступак за изоловање и пречишћавање ових супстанци који се заснива на јоноизмењивачкој хроматографији, препаративној хроматографији на хартији и електрофорези. Карактерисање добијених фракција извршено је методама уобичајеним у хемији пептида: одређиване су молекулске тежине, аминокиселински састав, N-терминалне аминокиселине, као и деловање протеолитичких ензима. Ови резултати указују на улогу јонизујућег зрачења као извора енергије у раним фазама хемијске еволуције.

II-20. ПОЛИКОМПОНЕНТНИ ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ

Т. Ј. ЈАЊИЋ, Е. Б. МИЛОСАВЉЕВИЋ и М. К. СРДАНОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и меканику, Београд

Настављајући наша испитивања двофазних пуфера ми смо у овом раду, по први пут, описали поликомпонентне двофазне пуфере који имају знатан пуферски капацитет у ширем интервалу рН. Оба проучавана поликомпонентна пуфера садржавали су систем растварача п-октанол/вода. Први пуфер садржавао је следеће молекулске киселине: пропионску, п-капронску и капринску. При једнаким запреминама фаза пуферски капацитет (β) био је већи од $0,19 C_{\text{tot}}^{\text{APP}}$ у рН-интервалу од 4,25 до 9,25. Други пуфер садржавао је следеће молекулске базе: пропиламин, п-хексиламин и п-октиламин ($\beta > 0,19 C_{\text{tat}}^{\text{APP}}$, када је рН > 6,90). На основу ових испитивања утврђено је: 1. да се применом неколико киселина (база) могу наградити поликомпонентни двофазни пуфери за ширу рН-област; 2. да употребљене киселине (базе) не морају бити знатније растворне у води и 3. да се примењене киселине (базе) не морају разликовати по својој јачини уколико се њихови подеони коефицијенти међусобно довољно разликују.

II-21. РАСТВОРЉИВОСТ ЕСТАРА ХОЛЕСТЕРИНА У НЕКИМ ОРГАНСКИМ РАСТВОРАЧИМА

Д. М. ПЕТРОВИЋ-БАКОВ

Технолошко-механички факултет, Београд

Одређена је растворљивост следећих естара холестерина: ацетата, лаурата, миристата, палмитата и стеарата у бензолу, циклохексану и њиховим смешама, као и у толуолу, метилциклохексану, n-хексану, изооктану, диоксану, угљентетрахлориду, дихлоретану у области температуре од 10—60°C. За све испитиване естре је карактеристична појава максимума растворљивости у смешама бензола и циклохексана. На основу добијених података израчунате су вредности параметара растворљивости наведених естара, које се крећу између вредности за бензол и циклохексан. Естри холестерина и засићених масних киселина су у коришћеним растварачима много растворљивији од одговарајућих естара ергостерина.

II-22. ОДВАЈАЊЕ МИКОТОКСИНА ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ТАНКОМ СЛОЈУ

Д. МИШКОВИЋ и Н. ПЕРИШИЋ-ЈАЊИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад

Хроматографијом на танком слоју скроба и целулозе одвојени су: алфатоксини В₁, В₂, G₁, G₂, зераленон, зераленол, ократоксин А, ократоксин В, ократоксин С. За одвајање микотоксина коришћени су растварачи: бензен, ксилен, као и смеша: бензен — толуен — циклохексан — етанол (3 : 3 : 5 : 0.1).

II-23. РАВНОТЕЖЕ У СИСТЕМУ ФЛОРОГЛУЦИН — КОНЦЕНТРИРАНА СУМПОРНА КИСЕЛИНА

Д. ЈОВАНОВИЋ, Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Д. МАРКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Испитивања су вршена у 70%, 80% и 96% сумпорној киселини снимањем ултраљубичастих, ¹H—НМР и ИЦ спектра као и гравиметријском анализом посматраног система. У 96% киселини дешава се у првом ступњу О-протонација уз сулфонацију на ароматичном прстену. Други ступањ је даља сулфонација. Утврђено је сигурно настајање моносулфонисаног продукта.

II-24. СЛОЖЕНОСТ КИНЕТИКЕ УРАВНОТЕЖАВАЊА СИСТЕМА Al₂O₃ — НЕОРГАНСКЕ КИСЕЛИНЕ

Л. МИХОВИЛОВИЋ и С. ВЕЉКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Испитивана је расподела најважнијих реактаната, јона H⁺ и Al³⁺, у систему Al₂O₃-раствор неорганске киселине (HCl, H₂SO₄, HNO₃), у условима претходне хидратације оксида, продуженог уравнотежавања и присуства неорганских соли. Процес уравнотежавања система карактерише одређени

степен реверзибилности расподеле реагујућих компонента у обе фазе, изведен из њихових стехиометријских односа, дефинисања $Al(OH)_n$ група и крајњег комплекса на површини Al_2O_3 , као и на основу, сагласно томе, израчунате константе равнотеже. Уочена је сложеност механизма процеса. Резултати мерења указују на доминантну улогу тзв. транзиентног периода у кинетици уравнотежавања, како у односу на почетни контакт оксида са раствором киселине, тако и у односу на дуг период уравнотежавања. Дискутована је важност овог периода у кинетици овог процеса и кинетици хетерогених реакција уопште.

II-25. СТВАРАЊЕ НОВИХ ФАЗА РЕАКТИВНОМ ДИФУЗИЈОМ У СИСТЕМУ Ni—P

В. ПЕЈОВИЋ-АЛИМШИЋ, Љ. РАДОЊИЋ и М. ЈАНЧИЋ

ИРИ-ЕИ, Земун Поље и Технолошко-механурички факултет, Београд

Испитивано је стварање нових фаза у систему Ni—P дифузионом обрадом узорака на различитим температурама за различита времена. Механизам образовања нових фаза у систему Ni—P одређен је на основу испитивања вршених металографски, рендгенском дифракцијом и електронском сондом. Утврђена је област постојања и механизам трансформације нових фаза у процесу реактивне дифузије.

II-26. ПРОУЧАВАЊЕ МЕХАНИЗМА НУКЛЕАЦИЈЕ Ni—P НА АЛУМИНИЈУМУ ПОМОЋУ ЕЛЕКТРОНСКОГ МИКРОСКОПА

Н. БАЦКОВИЋ, М. ЈАНЧИЋ и Љ. РАДОЊИЋ

Електротехнички факултет, Београд и Технолошко-механурички факултет, Београд

Механизам процеса нуклеације Ni—P превлаке на припремљеној подлози, као и раст нуклеуса до стварања континуалног слоја, праћен је на „сканинг“ електронском микроскопу JOEL JMS-V 3 и трансмисионом електронском микроскопу PHILLIPS 300 G. Извршена испитивања показала су да на алуминијуму издвајање превлаке почиње на границама зрна и присутним грешкама кристалне решетке. Облик издвојених нуклеуса је полусферан и њиховим спајањем долази до образовања континуалног слоја превлаке.

II-27. КОМПАРАТИВНА ИСПИТИВАЊА КИНЕТИКЕ ОЧВРЋАВАЊА ЦЕМЕНТА

Р. КРСТУЛОВИЋ, Т. ФЕРИЋ и П. КРОЛО

Кемјско-технолошки факултет, Силбиј

У раду је проучаван процес хидратације и очвршћавања цемента калориметријском и електрокемијском методом. Наведене методе мјерења примијењене су на индустријским узорцима цемента. Развој процеса хидратације и очвршћавања цемента проучаван је у циљу упознавања утјецаја различитих додатака и адитива на кинетику и механизам процеса. У раду се износи електрокемијска метода испитивања процеса очвршћавања цемента мјерењем рН у пасти са приказом најповољније индикаторске електроде и увјета рада. Процес

хидратације је праћен и на основу кинетике ослобађања топлине методом термос боца. Резултати мјерења показала су да је калориметријска метода врло погодна у циљу проучавања кинетике и механизма напредовања процеса очвршћавања цемента. Математска анализа процеса хидратације цемента такођер се слаже с експериментима. Резултати проучаваних метода су међусобно компарирани и коментирани с другим пратећим методама.

II-28. ОДРЕЂИВАЊЕ АКТИВНОСТИ ТУФА У МЕШАВИНИ СА ЦЕМЕНТОМ

С. ИСАКОВСКИ, Б. ЖИВАНОВИЋ и Ј. ГАШПАР

Технолошки факултет, Нови Сад

Квалитет туфа, односно активност туфа се одређује помоћу стандарда за пуцолане ЈУС В.С.018. Уколико туф испуњава услове стандарда у том случају се може користити као додаток цементу. У раду активност туфа је доказана помоћу рендгентске дифракције на тај начин што је хидратисаном цементу са 20% туфа установљен калцијумсиликатхидрат из реда тоберморита који настаје реакцијом калцијумхидроксида из хидролитичког разложеног трикалцијумсиликата из цемента и аморфног силицијумдиоксида из туфа. Награђени калцијумсиликатхидрат после кристализације и рекристализације очвршћава у компактну масу.

II-29. ФОТОХЕМИЈСКО И СПЕКТРОХЕМИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ ТРАНСФОРМАЦИОНИХ РЕАКЦИЈА МОДЕЛСКОГ ЈЕДИЊЕЊА ФЛАВИЛИЈУМСКЕ ХРОМОФОРЕ

С. РИСТИЋ, Ј. БАРАНАЦ, Н. ВУКЕЛИЋ и Д. СПИРИДОНОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Као моделско једињење флавилијумске хромофоре изабран је 7,4'-дихидрокси флавилијум перхлорат због значаја запоседнутих позиција у молекулу, које му условљавају одређену општу реактивност. Ова последња повлачи за собом и посебан трансформациони карактер као и специфично спектрохемијско понашање једног делокализованог π -електронског система, када се услови проучавања приближе онима код основних антоцијанола. У овом раду су спектрохемијски праћене фотохемијске промене моделског једињења у разним областима рН-вредности ради утврђивања и прецизирања његове стабилности као и упознавања могућих трансформационих реакција при посебно одабраним условима.

II-30. АДСОРПЦИЈА NH_3 НА РЕАЛНОЈ ПОВРШИНИ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

С. ВЕЉКОВИЋ и Р. ШИБАЛИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Испитана је реактивност Lewis-ових (и Brönsted-ових) центара са NH_3 — гасом на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Уочен је негативан ефекат примеса Na^+ јона, док је додатком малих количина соли — Lewis-ових киселина: ZnCl_2 , FeCl_3 и др. — повећана активност система (у односу на носач и аденде). Кинетички подаци

(брзина и изотерме адсорпције) указују на присуство латералне интеракције између адсорбованих (угл. физички) молекула. Анализом тих података на бази принципа Ross-а и Olivier-а нађени су карактеристични параметри те интеракције. Дискутовани су евентуални облици активних центара, који би оправдали добијене кинетичке податке.

II-31. ИСПИТИВАЊЕ ПОВРШИНСКИХ СТРУКТУРА АМИНО КИСЕЛИНА АДСОРБОВАНИХ НА МОНОКРИСТАЛУ БАКРА ДИФРАКЦИЈОМ ЕЛЕКТРОНА НИСКЕ ЕНЕРГИЈЕ

Љ. Д. АТАНАСОСКА*, Ј. С. ВУСНХОЛЗ и Г. А. СОМОРЈАЈ

Монослојне структуре и сређени вишеслојни филмови неколико аминокиселина на монокристалним супстратима су испитивани користећи дифракцију електрона ниске енергије. Сређени монослојеви глицина, аланина, D- и L-триптофана су уочени на равнима Cu(100) и Cu(111). При повећавању дебљине филма сређене вишеслојне структуре су уочене само за триптофан. Монослојне структуре су разматране у смислу величине молекула и њиховог паковања. Оптички изомери D- и L-триптофан дају површинске структуре повезане огледалском инверзијом. Оштећење електронским зраком је било озбиљно код вишеслојних филмова глицина и аланина док су филмови триптофана остајали неоштећени што је у складу са примећеном стабилизацијом конјугованим електронским системом.

* Студент Центра за мултидисциплинарне студије, Универзитета у Београду, Београд.

II-32. ИСПИТИВАЊЕ АДСОРПЦИОНОГ ИЗБЕЉИВАЊА ТУФОМ ВРЕТЕНСКОГ ДЕСТИЛАТА-ЛАКОГ КОНТАКТНИМ ПОСТУПКОМ

А. Ш. ТОЛИЋ, М. Б. ВОЈИНОВИЋ, С. В. ИСАКОВСКИ, В. Д. ЦАНИЋ, А. М. ЦИНГАРА и Ј. GHE. GAŠPAR

Технолошки факултет, Нови Сад и Природно-математички факултет, Нови Сад

У раду су приказани експериментални резултати поступка избељивања уља, применом природног материјала, туфа. Туф као деколорантни материјал није био до сада коришћен за избељивање уља. На основу добивених резултата може се закључити да туф поседује врло добре адсорпционе особине и да се може користити као деколорантни материјал за избељивање уља. Туф смањује киселински број N_b . Методом потпуног факторског експеримента у раду је добивен математички опис поступка избељивања уља. Ортогоналном матрицом потпуног факторског експеримента израчунати су коефицијенти линеарне једначине регресије, која може послужити за теоретско одређивање оптималних параметара поступка избељивања.

II-33. НИСКОТЕМПЕРАТУРСКИ НМР СПЕКТРИ АДСОРБОВАНЕ ВОДЕ

С. МАЦУРА, Н. ЈУРАНИЋ и Д. ВУЧЕЛИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Снимљени су нискотемпературски спектри, 120–300 К адсорбоване воде на зеолитима NaA и NaX. Запажена је фина структура диполарно поцепане линије. Спектри се састоје из уске линије, дублета и триплета на истој резонант-

ној фреквенцији, на основу чега су идентификоване три фазе адсорбоване воде: релативно мобилна (уска спектрална линија) која потиче од молекула из „полислоја” и две чврсто везане, дублет из β -кавеза и триплет из α -кавеза. Молекули у β -кавезу су релативно изоловани док су у α -кавезу запажене H_2O^+ групе, што указује на могући пентагонално додекаедарски распоред молекула.

II-34. РАЗМАТРАЊЕ УТИЦАЈА МОЛЕКУЛСКИХ ПАРАМЕТАРА СОРБАТА НА ВЕТ-ОВУ СОРПЦИОНУ ИЗОТЕРМУ

Б. К. АДНАЋЕВИЋ и **Б. Б. АРАНЂЕЛОВИЋ**

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Анализиран је утицај молекулских параметара сорбата (диполни моменат, поларизабилност, ефективна величина, топологија молекула на површини и у запремини) на одступања изотерми сорпције од теоријске ВЕТ-ове сорпционе изотерме. Утврђена је могућност кореспондирања између величине одступања од ВЕТ-ове сорпционе изотерме и одређене комбинације молекулских параметара сорбата. На бази тога извршена је корекција ВЕТ-ове сорпционе изотерме.

II-35. МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СПЕЦИФИЧНЕ ЗАПРЕМИНЕ И ПОВРШИНЕ ЗЕОЛИТА: Na—A ДЕХИДРАТИСАНИ ЗЕОЛИТ

Б. АДНАЋЕВИЋ и **Р. ДИМИТРИЈЕВИЋ**

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Рударско-геолошки факултет, Београд

Предложен је модел помоћу кога је могуће израчунати специфичну запремину и површину зеолиита. Модел је проверен на дехидратисаном Na—A зеолииту. Добијени резултати упоређени су експериментално одређеним величинама специфичне запремине и површине зеолиита Na—A. Утврђен је изванредно велики степен слагања, који у основи даје за право да се тврди да је предложени модел реалнији од свих постојећих.

II-36. ИСПИТИВАЊЕ СЛОЖЕНОСТИ ИНТЕРАКЦИЈЕ У МЕЋУФАЗНОЈ ГРАНИЦИ МЕТОДОМ ТЕРМОДЕСОРПЦИЈЕ

В. ДОНДУР и **Д. ВУЧЕЛИЋ**

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Праћена је сложена интеракција у међуфазној граници методом термодесорпције. Као посебно сложени системи показали су се процеси десорпције воде са синтетичких зеолиита, код којих се увек јавља више типова веза, чије се постојање манифестује појавом више десорпционих максимума. Проучене су термохемијске и кинетичке карактеристике сваког појединачног процеса, максимума. Уврђено је постојање зависности енергије активације и енталпије појединачног процеса од одговарајућег степена покривености, и чега следи да се енергетска хетерогеност интеракције изражава двојачко: 1) кроз појаву више десорпционих максимума са значајно различитим енталпијама десорпције и 2) кроз постојање дисперзије енергије активације унутар сваког појединачног процеса. На основу добијених резултата предложена је измена опште важеће термодесорпционе једначине.

II-37. ИСПИТИВАЊЕ АДСОРПЦИОНИХ ОСОБИНА КОЛОИДНОГ SiO_2 I. АДСОРПЦИЈА АЛКАЛНИХ И ЗЕМНОАЛКАЛНИХ КАТЈОНА

Ю. Г. ФРОЛОВ, С. К. МИЛОЊИЋ и В. Л. РАЗИН

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд – Винча и МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва, СССР

Методом потенциометријске титрације испитивана је адсорпција јона алкалних (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) и земноалкалних (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) метала на колоидном SiO_2 . Величина адсорпције испитиваних катјона расте са повећањем рН раствора. Уврђена је реверзибилност процеса адсорпције из раствора до вредности $\text{pH}=8,0$. За растворе чији је $\text{pH}>0,8$ процес адсорпције није реверзибилан што је објашњено присуством ортосилицијумове киселине. Установљена је измена реда адсорпције испитиваних јона и дато је објашњење те појаве помоћу промене коефицијената активности јона у воденој фази. Добијене изотерме одговарају Langmuir-овом типу адсорпционих изотерми.

II-38. ВОДА И ОН-ГРУПЕ У ИНКЛУЗИОНИМ КОМПЛЕКСИМА ЗЕОЛИТА А

Н. ПЕТРАНОВИЋ, У. МИОЧ и С. БОЈОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд

У процесу инклузије соли, вода у каналима и кавезима зеолита замењује се молекулима соли. Међутим, извесна количина воде заостаје у зеолитским шупљинама и она се констатује ДТА и ТГА мерењима као и на основу ИЦ спектра. У ИЦ спектрима инклузионих комплекса поред трака воде на 3400 и 1640 cm^{-1} , које су присутне код зеолита, јављају се ОН траке слабијег интензитета на 3695 и 3658 cm^{-1} . Посматрано је понашање ових трака на повишеним температурама, и у условима рехидратације.

II-39. РАЗЛАГАЊЕ АМИНА НА ПОВРШИНИ ЗЕОЛИТА ЗА

У. МИОЧ, Н. ПЕТРАНОВИЋ и Ј. МУКАЕТОВСКИ

Природно-математички факултет, Београд

Каталитички ефекти на зеолитима су својство X и Y структуре, тако да је каталитичко разлагање амина на зеолиту А нов феномен. Етиламин се разлаже, на собној температури, на површини ЗА зеолита на етилен и амонијак. Идентификација продуката и квантитативно праћење процеса извршени су методом ИЦ спектроскопије. Одређени су услови десорпције продуката у меши и њихово раздвајање на површини зеолита ЗА.

II-40. ФЛОКУЛАНТСКА АКТИВНОСТ ЈОНЕНА

М. ЈАНИЋ и В. ВАНБЕЛ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитиван је утицај структуре и густине наелектрисања у полимерном ланцу катјонских електролита типа јонена на ефикасност флокулације разблажених водених суспензија глине и отпадног муља при фабрикацији шећера.

III. ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

III-1. ЗАВИСНОСТ ЕЛЕКТРИЧНЕ ПРОВОДЉИВОСТИ ГРАНИЧНОГ СЛОЈА СОРБЕНТ-СОРБАТ ОД ВРЕМЕНА НАКОН ПОЧЕТКА СОРПЦИЈЕ

Н. ЈУРАНИЋ, Д. ВУЧЕЛИЋ и Д. КАРАУЛИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

У посебно конструисаној мерној апаратури омогућено је истовремено мерење електричне проводљивости, тежине и температуре сорбата у току и након сорпције. Запажена је веома велика специфична проводљивост граничног слоја у почетку сорпције. За мање степене покривености ова велика почетна проводљивост брзо достиже равнотежну вредност, међутим за веће степене покривености, време постизања равнотеже се продужава. На основу добијених резултата закључено је да је електрична проводљивост (σ) добрих сорбената функција не само степена покривености (θ) и температуре (T) већ и времена које је протекло од почетка сорпције (t) тј. $\sigma = f(\theta, T, t)$. Такође су размотрени могући узроци оваквог понашања система.

III-2. ЗАВИСНОСТ ЕЛЕКТРИЧНЕ ПРОВОДЉИВОСТИ ЗЕОЛИТА СА ДВОВАЛЕНТНИМ КАТЈОНИМА ОД СТЕПЕНА ЈОНСКЕ ИЗМЕНЕ

Б. ЈАНКОВИЋ и Д. ВУЧЕЛИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитана је електрична проводљивост NaCaA , NaZnCuA и NaCuA зеолита са малим степеном јонске измене (испод 25%) и великим степеном јонске измене (изнад 25%) у температурском интервалу од 0—450°C. Константовано је да код зеолита са малим степеном јонске измене криве проводљивости имају преломну тачку; проводљивост је мања од NaA зеолита и расте са редним бројем катјона. Узорци са великим степеном измене се неправилно понашају.

III-3. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВОДЉИВОСТ СИНТЕРОВАНИХ СИНТЕТИЧКИХ ЗЕОЛИТА

М. В. ШУШИЋ, Н. А. ПЕТРАНОВИЋ, М. М. РИСТИЋ и В. Ј. ПЕТРОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд, Центар за мултидисциплинарне студије Београдској универзитету и Институт техничких наука Српске академије наука и уметности

У настанку реализације програма испитивања синтетичких зеолита као чврстих јонских проводника извршено је испитивање утицаја синтеровања на електричну проводљивост. Синтеровање је вршено на температурама од 700—900°C у трајању 30 до 120 минута. Показано је да се проводљивост мења, односно опада за ниже и расте за више температуре у односу на несинтероване узорке. То показује и пораст енергије активације електричне проводљивости после синтеровања. Показана је могућност промене проводљивости синтерованих узорака третирањем у растопу соли. Такође је извршена корелација микроструктуре пресованих и синтерованих узорака и електричне проводљивости.

III-4. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ НЕКИХ ОБЛИКА СИНТЕТИЧКИХ ЗЕОЛИТА

М. В. ШУШИЋ и Н. А. ПЕТРАНОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Извршено је електрохемијско испитивање неких облика модификованих синтетичких зеолиита на низу температура са гледишта чврстих јонских проводника. Показано је да су то чврсти електролити. Наиме, они дају за електролите карактеристичне цикличне хроноволтамограме, хроноамперограме, хронопотенциограме и друге одговарајуће одзиве на дејство струје или напона. Из облика ових кривих анализирани су процеси на електродама, тј. анодни и катодни процес на радној електроди од инертног, Pt, и електроактивног, Ag, метала. Испитивања су вршена на натријумовом, оловном и кадмијумовом облику зеолиита, па се поред заједничких карактеристика, налазе карактеристике зависне од природе контра-јона.

III-5. УТИЦАЈ ВЛАЖНОСТИ НА ЕЛЕКТРИЧНУ ПРОВОДЉИВОСТ СИСТЕМА $AlBr_3$ -ЕТИЛБЕНЗОЛ

М. В. ШУШИЋ и С. В. МЕНТУС

Природно-математички факултет, Београд

Раствор $AlBr_3$ у етилбензолу може да се користи као купатило за електрохемијску депозицију алуминијума на другим металима. Посматран је утицај влажности на кондуктометријске особине овог система за три молска удела $AlBr_3$ из области тоталне мешљивости система: 0,40, 0,44 и 0,47. Пораст садржаја воде изазива пораст проводљивости са максимумом при 0,3–0,4% H_2O , а затим нагли пад. Дискутован је механизам који узрокује овакав ток криве електричне проводљивости.

III-6. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ ВОДЕ У ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНИМ РАСТВОРИМА

Р. Т. АТАНАСОСКИ*, Н. Н. LAW и С. W. TOBIAS

Калифорнијски универзитет, Беркли, Калифорнија, С.А.Д.

За правилно праћење процеса који се одигравају у неводеним растворима од посебног значаја је утврђивање присуства воде у таквим срединама. Користећи се методом цикличне волтаперометрије одређивана је квалитативно и квантитативно вода у KPF_6 и $KAlCl_4$ растворима у пропилен карбонату. Резултати добијени овим путем као и хронопотенциограми снимани у истим растворима послужили су за разматрања од опшггег значења када је у питању реаговање алкалних метала у овом растварачу.

* Садашња адреса: Институт за електрохемију ИХТМ, Карнегијева 4, Београд.

III-7. КАПАЦИТЕТ КОНДЕНЗАТОРА НА БАЗИ KAg_4J_5

М. В. ШУШИЋ и С. В. МЕНТУС

Природно-математички факултет, Београд

Испитана је температурска зависност капацитета кондензатора састављеног од слоја KAg_4J_5 између сребрних плоча за различите дебљине слоја. Капацитет експоненцијално расте са порастом температуре што значи да је он условљен термички активираним просторним померањем наелектрисања, тј. Ag^+ јонова. Пораст дебљине слоја KAg_4J_5 изазива приближно линеарно опадање капацитета, па је разматрана улога дебљине диелектрика и количине носилаца просторног наелектрисања на капацитет овог типа кондензатора.

III-8. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВОДЉИВОСТ СИСТЕМА РАСТОПЉЕНИХ СОЛИ $\text{HgBr}_2\text{—ViBr}_3$ И $\text{ViBr}_3\text{—CdBr}_2$

С. В. МЕНТУС и М. В. ШУШИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Испитана је специфична електрична проводљивост бинарних смеша растопљених соли $\text{HgBr}_2\text{—ViBr}_3$ у температурском интервалу $250\text{—}500^\circ\text{C}$ и $\text{ViBr}_3\text{—CdBr}_2$ у температурском интервалу $450\text{—}600^\circ\text{C}$ у зависности од молског састава. Величина проводљивости и температурског коефицијента проводљивости система приближавају се вредностима поједине чисте компоненте са порастом њеног молског удела. Изотерме специфичне проводљивости у зависности од молског састава показују негативна одступања у области састава богатој са HgBr_2 а позитивна у области богатој ViBr_3 у систему $\text{HgBr}_2\text{—ViBr}_3$, а стално позитивна одступања од адитивности у систему $\text{ViBr}_3\text{—CdBr}_2$. Пораст температуре побољшава адитивност у оба система.

III-9. КАПАЦИТЕТ ДВОСТРУКОГ ЕЛЕКТРИЧНОГ СЛОЈА ЖИВЕ У ПРИСУСТВУ ЕТИЛЕНДИТИОДИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

Д. СУЖЊЕВИЋ, М. В. ШУШИЋ и М. ЕРЦЕГ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Промена капацитета двоструког електричног слоја живе у воденом раствору 1 M KCl , KNO_3 и KF у присуству етилендитиодисирћетне киселине (H_2Z) показује адсорпцију у проучаваном систему. Алтернативном струјном поларографијом добијени су тензаметријски таласи. Из нађених резултата конструисане су адсорпционе изотерме и одређена је максимална запоседнутост електродне површине.

III-10. WEIBULL-ова РАСПОДЕЛА У АНАЛИЗИ ХРОНОПОТЕНЦИОГРАМА

С. АНИЋ

Природно-математички факултет, Београд

На временску расподелу концентрације електроактивне врсте у двоструком електричном слоју је примењена Weibull-ова расподела $W(t) - 1 - \exp(-bt^n)$, где је t — временска координата, b - и n - константе, које се експериментално одређују.

III-11. АНАЛИЗА ХРОНОПОТЕНЦИОГРАМА $Cd(II)$ И $Pb(II)$ У $LiNO_3 - KNO_3$ ЕУТЕКТИКУМУ У ПРИСУСТВУ КОМПЛЕКСОНА ПРИМЕНЕНОМ WEIBULL-ОВЕ РАСПОДЕЛЕ

С. АНИЋ И М. В. ШУШИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Применом Weibull-ове расподеле је урађена анализа хронопотенциограма $Cd(NO_3)_2$ И $Pb(NO_3)_2$ У $LiNO_3 - KNO_3$ еутектикуму у присуству комплексона. Добијени резултати су корелирани са резултатима добијеним на основу SAND-DELANAY-еве једначине.

III-12. ПОЛАРОГРАФСКО ИСПИТИВАЊЕ СИСТЕМА СУМПОРНА КИСЕЛИНА-ХИДРОХИНОН-ОКСИ ЈОНИ

Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, Д. МАРКОВИЋ И Н. ВУКЕЛИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Извршено је поларографско испитивање система $H_2SO_4 - H_2Q$ -окси јони у различитим концентрацијама сумпорне киселине од 5 до 96%. Нађено је да се у раствору јављају две поларографски активне врсте и то у зависности од опсега концентрације киселине. Стварање поларографски активних супстанци највероватније је последица трансформације нитратног јона. Присуство другој окси јона у систему перманганата, јодата или бихромата различито се одражава на добијене поларографске таласе, те се у растворима горе наведеног састава квалитативно могу одређивати јодати, а перманганати и квантитативно.

III-13. ИСПИТИВАЊЕ РЕДОКС СИСТЕМА СА ТИОГЛИКОЛНОМ КИСЕЛИНОМ ЦИКЛИЧНОМ ВОЛТАМЕТРИЈОМ И ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЈОМ

А. ТОШИЋ, Д. СУЖЊЕВИЋ, М. В. ШУШИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Циклична волтаметрија је примењена на изучавање редокс система са тиогликолном киселином употребом стационарне Hg-електроде. Добијају се два или три катодна пика, зависно од рН. Ови пикови имају одговарајуће анодне. Пикови су анализирани са тиогликолном самом и у присуству Hg(II)-јона. При одабраним почетним и крајњим потенцијалима снимљене су i-t криве двоструком пулсном хроноамперометријом и добијени резултати дискутовани су према Cottrell-овој релацији.

III-14. ИСПИТИВАЊЕ ПОНАШАЊА ТИОГЛИКОЛНЕ КИСЕЛИНЕ ПОЛАРОГРАФИЈОМ СА НАИЗМЕНИЧНОМ СТРУЈОМ НА КЖЕ

М. ЕРЦЕГ, Д. СУЖЊЕВИЋ И М. В. ШУШИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Фазно-селективан поларографија са наизменичном струјом (а. с. поларографија) примењена је за одређивање параметара електродне кинетике у редокс систему са тиогликолном киселином и КЖЕ. Овај систем показује

прилично компликовано електрохемијско понашање са дифузионим и адсорпционим карактеристикама електродног процеса инхибираног, такође, нерастворним једињењем које се формира између Hg(II) јона и тиогликолне киселине.

III-15. КАТАЛИТИЧКИ ЕФЕКТИ АДАТОМА КАЛАЈА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКУ ОКСИДАЦИЈУ МРАВЉЕ КИСЕЛИНЕ НА ПЛАТИНИ, РОДИЈУМУ И ПАЛАДИЈУМУ

Р. АЦИЋ, А. ТРИПКОВИЋ, М. СПАСОЈЕВИЋ и А. ДЕСПИЋ

Институт за електрохемију, ИХТМ, и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Адатами калаја, формирана депозицијом на потпотенцијалима, имају велики утицај на каталитичке особине платинске, родијумске и паладијумске електроде у оксидацији мравље киселине. Потенциодинамичка техника је коришћена за одређивање степена покривености адатома калаја и за поређење каталитичке активности делимично покривене и „чисте“ електродне површине. Порекло каталитичких ефеката је анализирано преко субзијања адсорбованог адатомима калаја, ефектом „трећег тела“ и повећаном оксидацијом мравље киселине коадсорбованим кисеоником. Извршено је поређење са резултатима добијеним са Pt/Sn и катализаторима припремљених на неколико других начина и разлике анализиране.

III-16. ОКСИДАЦИЈА ФОРМИЈАТА НА ПЛАТИНИ У НЕУТРАЛНОЈ И АЛКАЛНОЈ СРЕДИНИ И ЕФЕКТИ АДСОРБОВАНИХ ЧЕСТИЦА

Р. АЦИЋ, М. ХОФМАН, Д. ДРАЖИЋ и А. ДЕСПИЋ

Институт за електрохемију, ИХТМ, Београд, Центар за мултидисциплинарне студије, Машински факултет и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана је адсорпција честица које дају катјони олова, бизмута и талијума у неутралној и алкалној средини на платинској електроди. Нађено је да те честице знатно сузбијају адсорпцију водоника на платини, сразмерно степену покривености. На оваквим електродама мерена је оксидација формијата у зависности од рН електролита. Извршено је поређење резултата са „чистом“ платинском површином. Велики каталитички ефекти су добијени од $\text{pH}=0$ до $\text{pH}=4$. Нешто мањи ефекти су нађени на вишим вредностима рН. У неутралној средини нађена је знатно већа активност платинске електроде за оксидацију формијата него у киселој или алкалној средини, што до сада није било забележено. Ово је објашњено другачијим механизмом реакције у неутралној средини. Каталитички ефекти адсорбованих честица у киселој средини објашњени су, као и у случају мравље киселине, смањењем адсорпције водоника, и тиме спречавањем реакције која даје главни каталитички отров. Тзв. ефекат „трећег тела“ је и овде присутан. У неутралној средини адсорбоване честице делујући углавном као „треће тело“ спречавају адсорпцију слабије везаних каталитичких отрова и тиме катализују реакцију. Исти ефекат се јавља и у алкалној средини.

III-17. ПРОМЕНА ПРЕНАПЕТОСТИ ПРИ ДИФУЗИОНО КОНТРОЛИСАНОМ ГАЛВАНОСТАТСКОМ ТАЛОЖЕЊУ БАКРА

М. Д. МАКСИМОВИЋ, К. И. ПОПОВ, Љ. Ј. ЈОВИЋ и М. Г. ПАВЛОВИЋ

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд

Промена пренапетости при галваностатском таложењу бакра граничном струјом је дискутована на основу апроксимативног математичког модела. Показано је да при електролизи долази до опадања пренапетости због експоненцијалног пораста површине електроде. Други узрок опадању пренапетости је формирање такве површине која доводи до сферно дифузионо контролисаног преноса масе. Слагање између теоријских и експерименталних података је задовољавајуће.

III-18. НЕКИ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ ДОБИЈАЊА БАКАРНОГ ПРАХА

К. И. ПОПОВ, М. Г. ПАВЛОВИЋ, М. Д. МАКСИМОВИЋ и С. С. КРСТАЈИЋ

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд

Поређено је галваностатско и потенциостатско таложење бакарног праха. Показано је да су облик и димензије бакарног праха, као и криве расподеле величина честица — проценат фракције, при непромењеним осталим условима (количина електрицитета, време таложења, електродни материјал, температура, концентрација електролита, итд.) различити за прашове добијене константном струјом у односу на прашове добијене константном пренапетошћу.

III-19. УПОРЕДНО ИСПИТИВАЊЕ ЗАШТИТНИХ ОСОБИНА ПРЕВЛАКА ЛЕГУРЕ КАЛАЈ-НИКАЛ И ХРОМ

С. ЂОРЂЕВИЋ, Г. ДУНКИЋ и Д. КРСТИЋ

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд и Заводи „Црвена Застава” Крагујевац

Електролитичким таложењем из хлоридно-флуоридних раствора може се добити сјајна превлака од легуре калај-никал, која садржи око 65% Sn и представља метастабилно интерметално једињење. Електролитичка легура калај-никал има бледо-ружичаст изглед, не тамни на ваздуху, сама је веома отпорна према агенсима корозије што указује на могућност њене примене као декоративне превлаке. Карактеристично за ову легуру је и то да се њен састав врло мало мења у зависности од састава електролита и услова таложења. Низом претходних испитивања нађени су услови за добијање најмање порозних превлака, па су превлаке таложене из електролита: Ni^{2+} 60 g/l, Sn^{2+} 20 g/l, NaF 20 g/l, NH_4HF_2 30 g/l уз услове таложења рН око 3,8, температура 65°C, густина струје 2 A/dm² и мешање покретањем катоде. Заштитне особине испитане су помоћу CASS методе и нађено је да превлака од легуре калај-никал чак и дебљине од 2 μm практично не штити подлогу. Боље заштитне особине постижу се таложењем легуре преко дисперзне превлаке никла, али у поређењу са превлаком хрома заштитна способност превлаке од легуре је скоро упола мања. Лоше заштитне особине превлака од легуре калај-никал могу се објаснити великом порозношћу превлака.

III-20. ПРИМЕНА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ ИЗДВАЈАЊА МЕТАЛА НА АНОДНО ОКСИДОВАНОМ АЛУМИНИЈУМУ ЗА ИЗРАДУ ФОТОРЕПРОДУКЦИЈА И АЛУХРОМНИХ ЕЛЕМЕНАТА ЗА АРХИТЕКТУРУ

З. КОСТИЋ, Б. ПЕРОВИЋ и Н. ПАВЛОВИЋ

Фабрика обојених метала „Буро Салај”, Ниш

У овом раду је приказан, поред класичне методе добијања фотоосетљивих превлака на анодно оксидованом алуминијуму и поступак добијања превлака чија је пропустљивост за катјоне сразмерна светлосној експозицији. На тај начин се омогућава добијање трајних фотографија и алухромних елемената из електролита за електрохемијско бојење анодно оксидованог алуминијума.

III-21. УТИЦАЈ ЈОНА НАТРИЈУМА, КАЛИЈУМА, МАГНЕЗИЈУМА И АЛУМИНИЈУМА НА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ИЗДВАЈАЊЕ КАЛАЈА НА АНОДНО ОКСИДОВАНОМ АЛУМИНИЈУМУ

Б. ПЕРОВИЋ и Н. ПАВЛОВИЋ

Фабрика обојених метала „Буро Салај”, Ниш

Приказан је утицај катјона који би се у току технолошког процеса јављали у купатилима за електрохемијско издвајање калаја на анодно оксидованом алуминијуму и својим присуством, евентуално, ометали процес издвајања. Исто тако, испитивана је могућност сузбијања ових ефеката додатком неких површински активних супстанци електролитима за електрохемијско бојење анодно оксидованог алуминијума.

III-22. КВАНТИФИКАЦИЈА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ ИЗДВАЈАЊА МЕТАЛНИХ ЈОНА НА АНОДНО ОКСИДОВАНОМ АЛУМИНИЈУМУ

Н. ПАВЛОВИЋ и Б. ПЕРОВИЋ

Фабрика обојених метала „Буро Салај”, Ниш

Извршена је квантификација електрохемијског издвајања јона сребра, бабра, кобалта и калаја на анодно оксидованом алуминијуму. Количина електрохемијски депонованих метала по јединици површине одређивана је атомском апсорпционом спектрофотометријом. Приказана је зависност концентрације метала у оксидном слоју у функцији времена и напона издвајања. На основу резултата рада извршен је избор оптималних услова за експлоатацију електролита за електрохемијско бојење анодно оксидованог алуминијума.

III-23. КОРОЗИОНА ПОСТОЈАНОСТ ЛЕГУРА ЖИВА — ЦИНК У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА

Г. ЛУКИЋ, Ђ. МИЛОСАВЉЕВИЋ и М. ВОЈНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Технолошко-металуршки факултет, Београд

На основу одређивања анодних и катодних Тафелових зависности, стандардних тестова корозионе постојаности, микроскопских одређивања структуре и одређивања неких физико-механичких особина, дискутовани су кинетика и механизам корозије легура цинк-жива (са до 1⁰„ живе) у киселим

растворима перхлорне киселине и натријум перхлората (уз варирање рН вредности раствора при константној јонској сили). Установљена је вредност садржаја живе оптималне у односу на корозиону постојаност и дискутовани могући узорци побољшања корозионе постојаности цинка при легирању малим количинама живе.

III-24. КОРОЗИЈА ОЛОВА У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА ПЕРХЛОРАТА

М. ЧЕКЕРЕВАЦ, И. ДОРОСЛОВАЧКИ и М. ВОЈНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Одређене су зависности потенцијала од логаритма густине струје за анодни и катодни процес на електроди од високо - чистог олова у растворима перхлорне киселине у натријум перхлората уз варирање рН вредности раствора при константној јонској јачини. Одређени су параметри кинетике и механизма анодног и катодног процеса и дискутован механизам корозије олова у испитаним растворима.

III-25. КОРОЗИОНО ДЕЈСТВО ГЛИНЕНИХ МИНЕРАЛА НА ЛЕГУРЕ ГВОЖЂА

F. SZEKENYI, M. BORBELY и Zs. SZÖKE

Природно-математички факултет, Нови Сад, Одељење у Суботици

Испитивано је корозионо деловање глинених минерала на модел системима: легура гвожђа — глинени минерал (монтморилонит, илит, каолинит), као и легура гвожђа — песак и легура гвожђа — кречњак. Челик негарантованог састава (узорци гасоводне цеви Нафтагаса) испитан је као електрода у Denison — овим ћелијама у суспензијама глинених минерала у 0,01 mol/l раствору NaCl. У истим модел системима снимљене су и анализирани и поларизационе криве.

IV. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

IV-1. ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРОКОЛИЧИНА $C_2O_4^{2-}$ ЈОНА НА ОСНОВУ ЊИХОВОГ ИНХИБИТОРСКОГ ДЕЈСТВА НА РЕАКЦИЈУ ОКСИДАЦИЈЕ 4-АМИНО-N,N-ДИЕТИЛАНИЛИНСУЛФАТА ВОДОНИКПЕРОКСИДОМ КОЈА ЈЕ КАТАЛИЗОВАНА Fe(III)

Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, Г. МИЛЕТИЋ и Т. ПЕЦЕВ

Природно-математички факултет, Приштина, Природно-математички факултет, Београд и Филозофски факултет, Ниш

Наша ранија испитивања су показала да се реакција оксидације 4-амино-N,N-диетиланилинсулфата (ANNS) водоникпероксидом у ацетатном пуферу може катализовати траговима Fe(III) јона и на основу тога разрађена је метода за одређивање ултрамикро-количина гвожђа у раствору. Поменути каталитичка реакција се интензивно инхибира оксалатним јонима, што смо искористили за разраду кинетичке методе за одређивање микроколичина оксалатних јонова. Нађени су најповољнији услови при којима постоји оптимална разлика у брзини протичања каталитичке и инхибиторске реакције: pH од 4,0 до 4,4; $c_{H_2O_2} = 6,4 \cdot 10^{-3}$ M; $c_{ANNS} = 1 \cdot 10^{-3}$ M; $c_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-5}$ M. Током рада коришћени су ацетатни пуфери. Применом фотоколориметријског поступка за праћење брзине реакције овом методом се могу одредити количине од $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ оксалатних јонова. Релативна грешка креће се од 1 до 8,5%. Изведене су кинетичке једначине за каталитичку и инхибиторску реакцију. За обраду података коришћена је диференцијална варијанта тангенсне методе. Ради оцене селективности методе испитан је утицај извесног броја страних јона на брзину каталитичко-инхибиторске реакције. Већи број испитаних јона не омета одређивање оксалата овом методом.

IV-2. ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРОКОЛИЧИНА Ni(II) НА ОСНОВУ ЊЕГОВОГ ИНХИБИТОРСКОГ ДЕЈСТВА НА ОКСИДАЦИЈУ НАТРИЈУМОВЕ СОЛИ 1,2-НАФТОХИНОН-4-СУЛФОКИСЕЛИНЕ-(2-ТИОСЕМИКАРБАЗОНА) ВОДОНИКПЕРОКСИДОМ

Р. ИГОВ, В. ВАЈГАНД, Т. ПЕЦЕВ и Г. МИЛЕТИЋ

Природно-математички факултет, Приштина, Природно-математички факултет, Београд и Филозофски факултет, Ниш

Нађена је нова инхибиторска реакција и разрађена је кинетичка метода за одређивање ултрамикроколичина Ni(II) на основу његовог инхибиторског дејства на оксидацију Na-соли 1,2-нафтохинон-4-сулфокиселине-(2-тиосемикарбазона), (NHST) водоникпероксидом у присуству фосфатног пуфера. Нађени су најпогоднији услови при којима се јавља оптимална разлика у брзини протичања инхибиране и неинхибиране реакције: pH од 7,5 до 7,9;

$c\text{H}_2\text{O}_2 = 3,2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; $c\text{NHST} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. На основу графичке зависности брзине реакције и концентрације реагујућих компонената изведене су једначине за инхибирани и неинхибирани процес. Брзина реакције је праћена фотоколориметријски. За обраду кинетичких података коришћена је интегрална варијанта тангентне методе. Осетљивост методе износи $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ g/cm}^2 \text{ Ni(II)}$. Релативна грешка за интервал концентрације од $2,5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-8} \text{ g/cm}^2$ креће се од 3 до 20%. Већи број испитиваних страних јона не омета одређивање никла овом реакцијом.

IV-3. ОДРЕЂИВАЊЕ ppb КОНЦЕНТРАЦИЈА КАДМИЈУМА МЕТОДОМ АТОМСКЕ АПСОРПЦИОНЕ ПЛАМЕНЕ ФОТОМЕТРИЈЕ

Р. БАБИЋ, Ј. МИШОВИЋ и Т. АСТ

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Атомска апсорпциона пламена фотометрија у општем случају није довољно осетљива метода за одређивање кадмијума у срединама и материјалима од еколошког значаја директним усисавањем из водених раствора; то отуда што се ради о концентрацијама реда величине ppb , које су у близини или испод детекционих граница инструмената. Стога је потребно применити неке од поступака концентрисања узорак. Како је у атомској апсорпцији познат утицај органских растварача на повећање осетљивости, погодни су поступци екстракција органским растварачима. У ту сврху су испитана два екстракциона система: 1. Натријум-диетил-дитиокарбамат/метил-изобутил-кетон (NaDDC/MIBK) и 2. Дитизон/метил-изобутил-кетон (DZ/MIBK). Код система NaDDC/MIBK оптимални услови за хелатацију су од pH 4 до pH 6, а за екстракцију од pH 6 до pH 9. Код система DZ/MIBK оптимална вредност pH је у границама од 5—6 и за хелатацију и за екстракцију. Оба система омогућују одређивање до $1 \mu\text{g/l}$ кадмијума. И по осетљивости, и по репродуктивности, методе су приближно једнаке, али се предност даје систему NaDDC/MIBK због ширих опсега за pH у којима су хелатација и екстракција оптимални.

IV-4. КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРО-КОЛИЧИНА АНТИБИОТИКА ИЗ ГРУПЕ ТЕТРАЦИКЛИНА

М. А. СЕКЕТА, Г. А. МИЛОВАНОВИЋ и Т. Ј. ЈАЊИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Дата је кинетичка метода за одређивање микро-количина следећих антибиотика: тетрациклина, окситетрациклина, метациклина и диметилхлор-тетрациклина. Предложена метода се заснива на смањењу каталитичке активности молибден(VI)-јонова услед стварања каталитички инактивних комплекса са одређиваним супстанцама. Као индикаторска реакција примењена је оксидација азорубина S водоник-пероксидом катализирана молибден(VI)-јоновима. Ради изналагања оптималних услова за примену предложене методе испитана је кинетика ове реакције у присуству монокомплекса молибдена са поменутиим антибиотцима. За одређивање је примењен диференцијални облик методе тангенса. Концентрације одређиваних једињења кретале су се од 19—160 $\mu\text{g/ml}$, са стандардним одступањем до 6%.

IV-5. ПРИМЕНА КАПЉУЋЕ Рb-АМАЛГАМСКЕ ЕЛЕКТРОДЕ КАО ИНДИКАТОРСКЕ ЕЛЕКТРОДЕ ЗА ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ НЕКИХ АНЈОНА

О. ВИТОРОВИЋ и М. ПРЂАТ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Капљућа Рb-амалгамска електрода може са успехом да се користи као индикаторска електрода за одређивање неких анјона. Одређивани су карбонатни, бихроматни и јодатни јоновититрацијом са олово-нитратом, при чему је завршна тачка титрације одређивана потенциометријски уз капљућу Рb-амалгамску электроду. Опсег концентрација у којем су поменути анјони одређивани био је за CO_3^{2-} $5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ gjon/l, за $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ gjon/l и за JO_3^- $5 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ gjon/l. Добијени резултати су статистички обрађени и показано је да су грешке у границама уобичајеним за потенциометријску титрацију.

IV-6. КАТАЛИТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ L-АСКОРБИНСКЕ КИСЕЛИНЕ МЕТОДОМ БРЗЕ АНОДНЕ ПОЛАРИЗАЦИЈЕ

М. Н. ТУРЧИЋ, М. С. ЈОВАНОВИЋ и Н. Ј. МАРЈАНОВИЋ

Технолошки факултет, Нови Сад и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Брзом анодном поларизацијом платинске радне електроде, уз каталитичку супстанцу калијумјодид, одређивана је L-аскорбинска киселина. Одређивања су изведена у 0,5 М ацетатном пуферу (рН 4,63) и при константној концентрацији калијумјодида. Одређиване су концентрације L-аскорбинске киселине у распону концентрација од 10^{-1} до $2,4 \cdot 10^{-5}$ М и уз брзине поларизације од 20, 50 и 100 mV/s. Функције укупне струје, мерене на пику који одговара оксидацији јодида, су линеарне у зависности од концентрације L-аскорбинске киселине. Кофицијенти правца ових функција су у просеку три пута већи од одговарајућих кофицијената при одређивању чисте L-аскорбинске киселине.

IV-7. ОДРЕЂИВАЊЕ АНЈОНСКИХ ОРГАНСКИХ КИСЕЛИНА МЕТОДОМ ИЗМЕНЕ У НЕВОДЕНИМ РАСТВАРАЧИМА

М. С. ЈОВАНОВИЋ, Б. Д. ВУЧУРОВИЋ и Б. П. КНЕЖЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Суштина методе састоји се у томе да се двобазне органске киселине преведу у примарну со, чији ће се анјон HA^+ у одговарајућем органском растварачу понашати као база. Испитиване су адипинска, малонска, малеинска, винска, терефтална и етилендиаминтетрасирћетна киселина у ацетону, метанолу и диметилформамиду. Као титрационо средство коришћен је метанолски раствор H_2SO_4 , водени раствор хидразин-сулфата и водени раствор KHSO_4 . Показало се да је могуће одређивање свих киселина у одговарајућем растварачу.

IV-8. ИСПИТИВАЊЕ УСЛОВА ЗА КВАНТИТАТИВНО ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ГЕНЕРИСАЊЕ ХАЛОГЕНА У НЕВОДЕНИМ РАСТВОРАЧИМА

Т. ПАСТОР, В. ВАЈГАНД, В. АНТОНИЈЕВИЋ и З. ВЕЛИЧКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитиване су могућности за квантитативно електрохемијско генерисање халогена у сирћетној киселини, анхидриду сирћетне киселине, пропионској киселини, ацетонитрилу, диметилформамиду и диметилсулфоксиду, као и утицај природе и концентрације основног електролита на искоришћење струје. У циљу разраде кулометријских редокс титрационих метода применом генерисаних реагенаса одређени су потенцијали оксидације халогенида и титрованих супстанци под идентичним експерименталним условима, као и релативни редокс потенцијали оксидационих средстава. Посебна пажња је посвећена изналажењу погодних метода за детекцију завршне титрационе тачке при одређивању малих количина двоихидроксилих фенола и тиоједињења у сирћетној киселини.

IV-9. ПРИМЕНА ХИДРАЗИН-СУЛФАТА КАО ПРИМАРНОГ СТАНДАРДА ПРИ ЈОДОМЕТРИЈСКИМ ОДРЕЂИВАЊИМА

М. С. ЈОВАНОВИЋ и Љ. В. РАЈАКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Могућност примене хидразин-сулфата као примарног стандарда при јодометријским одређивањима заснива се на оксидо-редукционим својствима хидразинског дела молекула ове супстанце која показује редукциони број 4 по молу. Испитивања која су извршена, била су усмерена на проналажењу оптималних услова за хидразинометријско одређивање слободног јода насталог у реакцијама између додатог јодида и хроматних, купри, фери јонова или оловодиаоксида. Показало се да се реакција редукције јода хидразин-сулфатом одвија брзо и квантитативно у рН интервалу од 5,5 до 7,5. При оваквим условима могуће је успешно одређивање свих побројаних врсти сем купри јона. Одређивање завршне тачке вршено је инверзном техником електрометријске деполаризационе методе. При овој утврђено је за разлику од ранијих схватања, да се и реверсан систем (јон) може титровати иреверсним системом (хидразин).

IV-10. ОДРЕЂИВАЊЕ НЕКИХ РЕТКИХ МЕТАЛА У РУДАМА ОЛОВА И ЦИНКА И У ЊИХОВИМ МЕТАЛУРШКИМ ПРОИЗВОДИМА РМХК „ТРЕПЧА”

Б. КАМБЕРИ, А. ИБАР, И. АХМЕТИ и О. ИБАР

Природно-математички факултет, Приштина и Рудници олова и цинка са флотацијом „Ајвалија и Кишница” РМХК „Трейча”

Применом комбинованих хемијско-инструменталних метода, односно помоћу методе купелације, спектро-колориметрије и атомско-апсорпционе спектрофотометрије, вршено је одређивање сребра, злата, паладијума и платине. Ове метале смо одредили у рудама олова и цинка, затим у њиховим концентратима и другим металуршким производима, који се добивају у Ру-

дарско-металуршко-хемијском комбинату „Трепча” у Косовској Митровици. При томе смо утврдили да се методом купелације, односно рекупелације, поменути племенити метали могу квантитативно екстраховати. У првој фази купелације добивен је оловни регулус, из којег је даље издвојена куглица, то јест легура племенитих метала. Добивена куглица је затим третирана азотном киселином, при чему је сребро издвојено у раствору, а у нерастворном остатку остају злато, паладијум и платина. Сребро је из раствора даље одређивано упоредо, то јест спектро-колориметријском методом (комплексирањем помоћу дитизона) и атомско-апсорпционом спектрофотометријом. Нерастворни остатак, у коме се налазе злато, паладијум и платина, је даље третиран царском водом. Из добивеног раствора даље смо, помоћу атомско-апсорпционе спектрофотометрије, одредили садржај поменутих племенитих метала. На основу добивених резултата, утврдили смо да се, комбиновањем наведених хемијско-инструменталних метода, може успешно вршити одређивање сребра, злата, паладијума и платине у рудама олова и цинка и у њиховим металуршким производима РМХК „Трепча” у Кос. Митровици.

IV-11. КОМПАРАТИВНА АНАЛИЗА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ВИСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЈА ОЛОВА АТОМСКОМ АПСОРПЦИОНОМ СПЕКТРОСКОПИЈОМ

М. МАРИНКОВИЋ и Т. АСТ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Мада је атомска апсорпциона спектроскопија првенствено метода за одређивање малих концентрација елемената, у пракси се не ретко указује потреба да се она примени и за одређивање састојака у високим концентрацијама, управо имајући у виду њене предности као што су брзина, селективност и репродуктивност. У таквим случајевима могуће је извршити разблаживање узорка до оптималне концентрације, али грешке до којих при томе може да дође често су знатне. Поред тога, пожељно би било да се разблаживање не врши и из разлога што би то омогућило да се из исте пробе, поред главног састојка, одреде и елементи присутни у микро количинама, што је чест случај, нарочито у металуршким анализама. У овом раду испитана је примена секундарне резонантне линије олова на 261,4 nm за директно одређивање концентрација у опсегу од 20—100%. Поред тога, испитане су две технике које се заснивају на скраћењу оптичке путање (ротирање пламеника и примена кружног пламеника). Добијени резултати су упоређени са техником разблаживања, као и са резултатима класичног гравиметријског одређивања олова.

IV-12. ОДРЕЂИВАЊЕ ЦИНКА У ШТАМПАРСКИМ ЛЕГУРАМА АТОМСКОМ АПСОРПЦИОНОМ СПЕКТРОСКОПИЈОМ

С. МИРОВСКА и Т. АСТ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Према југословенским стандардима, максимална дозвољена концентрација цинка у штампарским легурама износи 0,01%; међутим, већ и концентрације ниже од наведене могу довести до врло непожељних промена својстава легуре. Класичне методе за одређивање цинка, укључујући ту и спектрофотометрију, пате од неспецифичности или недовољне осетљивости, а поступак

је веома сложен и дуготрајан. У овом раду испитана је применљивост атомске апсорпционе спектроскопије на одређивање малих концентрација цинка у штампарским легурама. Осетљивост постигнута у пламену ваздух/ацетилен је врло добра и омогућује са лакоћом одређивање концентрација од 0,1 ppm, а и нижих. Линеарност Веер-овог дијаграма важи до концентрација од око 1,5 ppm Zn. Испитан је утицај Pb, Sb и Sn, као главних састојака легуре, и As, Ni, Fe, Cu и Al, као потенцијалних пратећих микроконституената, на ова одређивања. Предложена метода је брза, селективна и осетљива, па је посебно подесна за дневна рутинска одређивања концентрације цинка у погонима графичке индустрије.

IV-13. БРЗА МЕТОДА ОДРЕЂИВАЊА КЕМИЈСКОГ И ФАЗНОГ САСТАВА БОКСИТА

Р. КРСТУЛОВИЋ и Ј. ПЕРИЋ

Кемијско-технолошки факултет, Силби

У раду је приказано одређивање састава боксита помоћу комплексометријске анализе у циљу замјене са класичним и инструменталним методама. Прелиминарна испитивања су вршена на синтетским отопинама а затим на узорцима боксита. Резултати су статистички обрађени и међусобно успоређене различите методе анализе. Подаци кемијске анализе кориштени су и за одређивање минералског састава боксита. Испитивања су потврдила добру тачност и прецизност комплексометријске анализе и њену еквивалентност с другим методама. Метода може бити корисна за оцјену састава и типа боксита у релативно кратко вријеме и без скупе инструментације.

IV-14. УТИЦАЈ РАЗБЛАЖЕЊА НА ОДРЕЂИВАЊЕ ВРК₅ ОТПАДНЕ ВОДЕ РАФИНЕРИЈЕ НАФТЕ

Ж. ЖИВАНОВ, З. НЕНАДОВИЋ, З. МИМОВИЋ, З. ЈОВАНОВИЋ и Д. МИШКОВИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад

Успоредно су одређивања ВРК₅ отпадне воде рафинерије нафте двема методама: из разлике кемијске потребе кисеоника, НРК и Winkler-овом методом. При томе је праћен утицај разблаживања на резултате одређивања. Постигу се задовољавајућа слагања унутар исте методе као и између обе. Предност се даје првој методи, која је једноставнија и практичнија.

IV-15. КОНТИНУАЛНО МЕРЕЊЕ ГАСОВИТИХ СУМПОРОВИХ ЈЕДИЊЕЊА У АТМОСФЕРИ

З. Б. ВУКМИРОВИЋ и Љ. М. СТАНОЈЕВИЋ

Републички хидрометеоролошки завод СР Србије, Београд

Гасовити атмосферски сумпор се јавља углавном као SO₂ и H₂S са пратећим малим количинама других неорганских и органских једињења. За мерење тих гасова, који су присутни у концентрацијама доста испод 1 ppm, потребне су специфичне методе. Реферише се о једном типу пламеног фотометра који је специфичан за сумпор и погодан за континуална мерења. Системи су Meloy-SA-185 и 285 за сумпор диоксид односно за укупни сумпор и они

мере хемилуминесценцију S_2^* која настаје у водониковом пламену од молекула који садрже сумпор. Мерења су вршена *in situ* са комерцијалним континуалним анализаторима и упоредо са аналитичким дисконтинуалним методама. Примењена је West-Gaeke-ова метода као референтна за сумпор-диоксид. За узимање узорака од пола часа коришћене су апсорпционе цевчице са 0,5 ml 0,04 M раствора калијум тетрахлормеркурата. Код мерења *insitu* помоћу обе методе, добијено је врло добро слагање само са побољшаном техником узимања узорака. За дисконтинуално узимање узорака препоручују се мале стаклене цевчице а за континуалну анализу цеви у колектору морају бити од стакла са унутрашњим пречником већим од 10 mm, а еластичне везе искључиво од тефлона са пречником не мањим од 8 mm.

IV-16. БАКАР-ЈОДИД КАО ИНДИКАТОР ЖИВЕ У ВАЗДУХУ

В. ВУЈЧИЋ, Н. АНАСТАСИЈЕВИЋ и Н. КРСТАЈИЋ

Технолошко-механурички факултет, Београд

Бакар јодид нанесен на површину филтер папира, користи се као специфичан индикатор за живину пару у ваздуху. Његова осетљивост међутим није велика, а није ни довољно репродуктивна. У раду је учињен покушај да се наведени недостаци умање, тј. да се фактори од којих зависи осетљивост овог индикатора, ставе под контролу, како би се добио што осетљивији индикатор репродуктивног квалитета.

IV-17. СЕМИКВАНТИТАТИВНА ДЕТЕКЦИЈА ЖИВИНЕ ПАРЕ У АТМОСФЕРИ

В. ВУЈЧИЋ, Н. КРСТАЈИЋ и Н. АНАСТАСИЈЕВИЋ

Технолошко-механурички факултет, Београд

Детекција живине паре у ваздуху сложен је проблем, са обзиром да су већ изузетно ниске концентрације токсиколошки значајне. Физичке методе детекције, мада изузетно осетљиве, нису строго специфичне, и захтевају скупу опрему. Хемијске методе знатно су мање осетљиве и релативно су компликоване и дуготрајне. Метода приказана у раду користи индикаторске листиће. Она допушта семиквантитативно одређивање живине паре, једноставна је, и погодна за праксу.

IV-18. МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ ТАНКОСЛОЈНЕ ХРОМАТОГРАФИЈЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ САСТАВА ПОЛИАМИДА

С. ТУРИНА и А. БЕЛИ

Факултет сироварства и бродоградње, Зајреб

У овом раду сам се ограничио на примену и разраду погодне методе за једноставно квалитативно и квантитативно одређивање адипинске и себацинске киселине које настају као распадни продукти хидролизе полиамида 6,6 и 6,10. Квантитативна анализа помоћу танкослојне хроматографије темељи се на мерењу интензитета добивених мрља на хроматограму. Осим у изузетним случајевима та се мерења обављају оптичким методама и мери се апсорпција

свијета у мрљи. За мерење ингензитета мрље користи се сканинг поступак а као резултат мерења добија се хроматографска кривуља, веома слична Гаусовој кривуљи. Површина испод кривуље пропорционална је количини супстанце у мрљи. Да би се постигла што боља прецизност рада, нужно је употребљавати фабрички израђене хроматографске плоче, затим испитиване растворе наносити квантитативно на положај старта у облику линије, што се може постићи ручно помоћу микро пипете или полуаутоматски помоћу апарата „Chromatocharger”. На слој микрокристалиничне целулозе наносан је узорак и стандардни раствор адипинске и себацинске киселине. У овом случају је примењена микрокристалинична целулоза уместо уобичајног силикагела из разлога што је силикагел нешто киселији од целулозе па ствара сметње код детекције дикарбонских киселина, које се врши помоћу рН индикатора. Поступак развијања хроматограма обављен је уобичајним поступком према Stahl-у. За детекцију дикарбонских киселина употребљен је раствор бром-тимол плаво — метил црвено са формалдехидом. Добивени хроматограми су затим фотометрирани помоћу Camag Turner овог сканинг флуориметра. Површина испод кривуље мерена је методом Monte Carlo. Баждарни правац за адипинску и себацинску киселину у узорку добивен је читавањем површине испод кривуље и одговарајуће количине стандарда. На темељу изнесеног може се закључити да се квантитативна хроматографија може успешно применити за одређивање и осталих распадних продуката из других полимера и тиме давати поуздане информације о саставу полимера.

V- ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

V-1. ДИНАМИЧКА СЛИЧНОСТ ВИШЕСТЕПЕНИХ ПРОЦЕСА

А. ЦИНГАРА

Технолошки факултет, Нови Сад

Апроксимативне преносне функције за вишестепене процесе облика $G(s) = \exp(-T_d s) / (1 + T_1 s)(1 + T_2 s)$, где се константе T_d , T_1 и T_2 могу теоретски срачунати, могу се трансформисати у бездимензиони облик. Разматрајући наведену функцију за случај када број ступњева N тежи бесконачности, нађено је да је критеријум сличности константа која не зависи од броја ступњева. То значи, да се за случај довољно великог броја ступњева, све динамичке карактеристике за процесе са различитим бројем ступњева могу приказати једном кривом.

V-2. ПРИМЕНА СТАТИСТИЧКЕ МЕТОДЕ ПЛАНИРАЊА ЕКСПЕРИМЕНАТА НА ИСПИТИВАЊЕ ДЕСТИЛАЦИОНИХ СИСТЕМА

Ј. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, Г. ПОПОВИЋ и Д. СИМОНОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

У овом раду су примењене статистичке методе потпуног факторног планирања и оптималног планирања експеримената на испитивање мултикомпонентне дестилације на лабораторијском уређају за континуалну ректификацију. Испитиван је утицај промене пројектних променљивих протока и састава шарже и рефлузног односа на ефикасност сепарације трокомпонентне смеше бензол-толуол-ксилол. При томе је нађен математички модел као и оптимални математички модел посматраног система, који дају непосредна обавештења о ефектима заједничког дејства променљивих који се при класичном извођењу експеримената не јављају у чистом виду или се уопште не могу уочити.

V-3. ПРИМЕНА МЕТОДЕ АДИТИВНОСТИ СТУПЊЕВА НА ПРОРАЧУН ПРОТИВСТРУЈНИХ ЕКСТРАКТОРА СА ПОВРАТНИМ МЕШАЊЕМ ЗА СЛУЧАЈ РАСПОДЕЛЕ ДВА МЕЂУСОБНО ЗАВИСНА РАСТВОРКА

А. ТОЛИЋ и С. КОЦИЋ

Технолошки факултет, Нови Сад

Полазећи од методе адитивности ступњева¹ и развијене графичке методе за прорачун броја равнотежних ступњева за случај два међусобно зависна раствора, у раду је приказан прорачун противструјног екстрактора са повратним мешањем за случај сложене (компаунд) екстракције два међусобно зависна раствора. Постављен је општи нумерички поступак и на основу њега развијен програм за цифарски рачунар на програмском језику FORTRAN IV за општи случај прорачуна екстрактора.

1. А. Толић и др., *Гласник Хем. друштва Београд*, **38**, 571; 581; 591 (1973).

V-4. ИЗБОР РЕФЛУКСНОГ ОДНОСА И БРОЈА ПОДОВА ПРИ ДИСКОНТИНУАЛНОЈ РЕКТИФИКАЦИЈИ НА ОСНОВУ ДЕСТИЛАЦИОНОГ ДИЈАГРАМА ДОБИЈЕНОГ РАЧУНСКИМ ПУТЕМ

Д. СИМОНОВИЋ и Г. ПОПОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У раду који је претходно овом испитано је понашање система анилин, N-етиланилин и N,N-диетиланилин при дестилацији под тоталним рефлуксом. У овом раду испитивана је дестилација истог система за серију различитих коначних рефлуксних односа. Прорачуни су вршени за фиксиране парове рефлуксног односа и броја подова, N и R. Циљ прорачуна је био да се установи потребно N и R за постизање задовољавајућег раздвајања компонената смеше. За прорачун је коришћена метода Robinson-Gilliland-a која је итеративне природе, прорачун се понавља све док се претпостављене вредности не сложе са израчунатим. Услед велике обимности овај прорачун је изведен на дигиталном електронском рачунару путем одговарајућих програма. Прорачун се састоји из три дела: Прорачун састава паре у почетној тачки, прорачун састава паре и течности на крају првог временског интервала и исти прорачун у свим преосталим временским интервалима. Избор величине интервала на апсциси је био посебан проблем услед појаве нагомилавања тачака. Поред осталог и то је био разлог за модификацију методе sukcesивним уклањањем из прорачуна компонената чија концентрација опадне испод одређеног минимума.

V-5. МОДИФИКАЦИЈА У ПРИМЕНИ ТЕРМИЧКЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ГРАНИЧНЕ ПОВРШИНЕ У ХЕТЕРОГЕНОМ СИСТЕМУ ТЕЧНОСТ-ТЕЧНОСТ

М. И. СОКИЋ и З. В. ВУЈЧИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Термичка метода је једна од најједноставнијих хемијских метода за одређивање граничне површине у диспергованим системима течност-течност. Брзина процеса, коју одређује пренос масе кроз гранични дифузиони слој континуалне фазе, одређује се помоћу измерене промене температуре реакционе смеше у шаржном реактору. Највећи недостатак методе је последица промене састава дисперговане фазе током процеса, при чему се знатно мењају и њене физичко хемијске особине (густина, вискозитет и међуповршински напон), од којих зависи величина граничне површине система. У овом раду је уместо чистог реактанта у диспергованој фази (n-бутилформијат) коришћена смеша реактанта са инертном компонентом. Тиме је смањена промена састава дисперговане фазе током процеса. Поступак за израчунавање граничне површине је усклађен са изменама у експерименталном раду. Добијени резултати упоређени са подацима из литературе, показују да се интервал грешке при израчунавању граничне површине на овај начин смањује са 15% на 2%.

V-6. НОВИ ФЕНОМЕН ПРЕНОСА МАСЕ ПРИ КАПЉАЊУ**С. КОНЧАР-БУРЂЕВИЋ** и А. ЧОЛИЋ*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Технолошки факултет, Тузла*

Проучаван је новозапажени феномен преноса масе при капљању. Он се може добро регистровати и проучавати када разблажени водени раствор метиленског плавог капље по филму силика-гела начињен специјалним поступком. Тако настају концентрично обојени прстенови око централне тачке; свакој капи одговара нови круг све већег пречника; они су слични годовима дрвета. При овој динамичкој адсорпцији интензивно обојени прстенови представљају места интензивних преноса масе. То се одиграва само по периферији раствора, на граници чврсте, течне и гасовите фазе. Приказане су неке карактеристичне зависности овога феномена.

V-7. ДИСПЕРЗИЈА ТЕЧНОСТИ У КОЛОНИ СА ПУЊЕЊЕМ – ОДРЕЂИВАЊЕ ПАРАМЕТАРА МОДЕЛА СА УНИФИЦИРАНИМ ЗАСТОЈНИМ ЗОНАМА**В. МИЛИЋЕВИЋ, М. МАЛОВИЋ** и **Д. СКАЛА***Технолошко-металуршки факултет, Београд*

Испитивано је протицање течности кроз колону са пуњењем, без и са супротно струјним протицањем гаса (једнофазни и двофазни ток). Еквивалентни пречник Рашингових прстена је износио: $d_p = 1,84$ и $2,54$ cm, а проток гаса и течности изражен преко модификованог Reynolds-овог броја: $Re_t = 3-40$ (једнофазни ток) и $Re_t = 3-30$, $Re_g = 2-15$ (двофазни ток). Протицање течне фазе је представљено вишепараметарским моделом са унифицираним застојним зонама. На основу експериментално одређене RTD функције расподеле времена задржавања флуида, нумеричком интеграцијом Laplace-ове трансформације ове функције, израчуната је зависност преносне функције $C(s)$ од произвољно изабраног параметра s . Ова зависност је приказана полиномом трећег степена, коефицијенти полинома су одређени методом најмањих квадрата а исти представљају скуп алгебарских једначина чија решења дефинишу параметре модела. Утврђено је да постоји оптималан опсег оператора s , за који се из зависности $\ln C(s) - s$, добија минимално процентуално одступање према усвојеном моделу.

V-8. ЕФИКАСНОСТ КОЛЕКЦИЈЕ ВЕНТУРИ СКРУБЕРА СА САМОУСИСАВАЊЕМ И САМОРАСПРШИВАЊЕМ**Д. В. ВУКОВИЋ, С. В. АЛИЋ, С. В. ВЛАЈЧИЋ** и **М. С. ИВАШТАНИН***Технолошко-металуршки факултет, Београд и „Галеника“ – Фармацеутичко-хемијска индустрија, Београд*

Развијен је и испитиван Вентури скрубер са самоусисавањем и самораспршивањем који представља модификацију Лебедук-овог контактора гас-течност. Његова особеност је у елементу посебног профила, урађеном коаксијално у конвергентни део Вентури цеви, који има улогу „млазнице“. Утврђено је да испитивани скрубер припада групи скрубера средње енергије. Пад притиска одређен експериментално у зависности од протока ваздуха и воде упоређен је са моделима Litvin-a, Holland-a и сарадника Yang-a. Предвиђање ефикасности скрубера извршено је на основу поступака Semrou-a и сарадника, Salvett-a и сарадника и Goel-a и сарадника.

V9. ИСПИТИВАЊЕ ПРЕНОСА МАСЕ У СИСТЕМУ ВРЕТЕНСКИ-ДЕСТИЛАТ – ФУРФУРОЛ НА ЕКСТРАКТОРУ ТИПА МЕШАЧ-ОДВАЈАЧ

А. Ш. ТОЛИЋ, Д. Љ. ПЕТРОВИЋ и М. Н. СОВИЉ

Технолошки факултет, Нови Сад

У овом раду је изведено експериментално испитивање преноса масе у систему вретенски дестилат-фурфурол у низу од пет екстрактора типа мешач-одвајач, на 25°C и при атмосферском притиску. Одређивана су вршена при различитим односима протока фурфурол/уље, и то: 1,85; 2,67; 3,07; 3,70 и 6,30. Праћење особина производа екстракције по ступњевима вршено је одређивањем карактеристичних величина, индекса рефракције и релативне густине. На основу ових експерименталних података и равнотежних података за овај систем, добијених у равнотежавањем у једном ступњу, изведен је прорачун броја теоријских ступњева по методу Hunter-Nash-a. Пошто се број теоријских ступњева добијен по методи Hunter-Nash-a знатно разликовао од стварног броја ступњева примењена је метода Skogan-Rogers-a за одређивање броја теоријских ступњева код екстракције мазивих уља. Број теоријских ступњева добијен применом ове методе, је у доброј сагласности са бројем реалних ступњева.

V-10. АНАЛИЗА РАСПОДЕЛЕ ПРОТОКА ГАСА И ПОВРШИНА ПОЈЕДИНИХ ФАЗА КОД НЕКИХ МОДЕЛА ЗА ХЕМИЈСКЕ РЕАКТОРЕ СА ФЛУИДИЗОВАНИМ СЛОЈЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Д. Б. БУКУР

Технолошки факултет, Нови Сад

Расподела протока гаса и фазне површине у моделу Partridge-a и Rowe-a, као и у моделима са повратним мешањем које су предложили Kunii и Levenspiel и Fryer и Potter детаљно су размотрени у овом раду. Нађено је да код ових модела постоји критична вредност површинске брзине флуидизационог гаса, која се дефинише као брзина гаса при којој је површина једне од фаза у систему једнака укупној површини попречног пресека реактора. Постојање ове критичне вредности брзине гаса ограничава могућности примене наведених модела. Предложене су и неке модификације модела Partridge-a и Rowe-a, са циљем да се прошири област важења овог модела, а да се при томе задрже његове основне карактеристике.

V-11. МУЛТИПЛИЦИТЕТ СТАЦИОНАРНИХ СТАЊА У РЕАКТОРИМА СА ФЛУИДИЗОВАНИМ СЛОЈЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Д. Б. БУКУР и С. ЈОВАНОВИЋ

Технолошки факултет, Нови Сад

У раду су анализирани двофазни модели Davidson-a и Harrison-a, Partridge-a и Rowe-a, као и једнофазни модел са идеалним мешањем гаса за шаржни реактор са флуидизованим слојем катализатора при изотермским условима рада. Разматрана је неповратна хемијска реакција чија је брзина описана Langmuir-Hinshelwood-овом кинетичком једначином. Нађено је да за $KC_0 > 8$,

где је K -адсорпциона равнотежна константа а C_0 — концентрација реактанта на улазу у слој, једначине материјалног биланса за разматране моделе могу имати вишеструка решења. Изведени су и егзактни критеријуми за предсказивање броја могућих стационарних стања у реактору. Утицај појединих параметара модела на мултиплицитет стационарних стања илустрован је нумеричким примерима.

V-12. ФОНТАНСКИ СЛОЈ СА ЧЕТВРТАСТОМ МЛАЗНИЦОМ

Д. В. ВУКОВИЋ и Д. М. ЈАУКОВИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Испитивани су услови за стабилно фонтановање чврстих честица гасом у фонтанском слоју са четвртастим млазником. Утврђено је да стабилност фонтановања зависи од геометрије слоја, конструкције млазнице (четвртасте млазнице са крилом за стабилизацију гасног тога), карактеристика честица и протока гаса. Стабилност фонтановања испитивана је и у слоју са четвртастим уметком уроњеним у слој. Стабилност фонтановања у овоме случају зависи од геометрије слоја, конструкције млазнице и четвртастог уметка, карактеристика честица и протока гаса. Упоредени су падови притисака, брзина гаса и циркулације чврстих честица у систему са и без четвртастог уметка.

V-13. ПРИМЕНА ЈЕДНАЧИНА ЗА НАПОН ПАРЕ НА МЕТИЛ- И ЕТИЛ-МОНОХАЛОГЕНИДЕ АЛКАНА У ОПСЕГУ ПРИТИСАКА $0 < p < p_c$

В. ВАЛЕНТ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, М. МРЧАРИЦА и Д. ГРОЗДАНИЋ

Технолошко-металушки факултет, Београд

Разматра се 13 једначина за напон паре осам монохалогенида алкана (метил- и етил-) ради утврђивања најпогодније једначине за израчунавање напона паре чистих супстанци у опсегу притисака $0 < p < p_c$. При томе је помоћу података из литературе одређена вредност констаната једначина и установљено да у целом опсегу притиска једначине:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad \text{где је } C \neq \text{const} \quad (1)$$

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT + ET^2 \quad (2)$$

$$\ln p = C_1 + \frac{C_2}{C + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad (3)$$

дају најбољу репродуктивност експерименталних података. Вредност констаната у једначинама одређена је електронским рачунаром линеарном методом најмањих квадрата.

V-14. ДЕСУЛФУРИЗАЦИЈА УГЉА ХЕМИЈСКОМ ОКСИДАЦИЈОМ

Н. М. ДАЦИ

Природно-математички факултет, Приштина

Истраживана је могућност десулфуризације угља косовског басена. Угаљ садржи око 1,07% сумпора, 47,66% сумпора у угљу је органски сумпор, док је остала количина пиритни и сулфатни сумпор. Угаљ је третиран са азотном киселином различите концентрације и под различитим реакционим временом. Количина одстрањеног сумпора је зависна од дужине времена реакције и концентрације употребљене азотне киселине. Око 90,75% органског сумпора је одстрањено употребом 2N HNO₃ за 6 часова на 102°C. Основни механизам овог третирања је оксидација и растварање органских једињења сумпора од стране HNO₃.

V-15. ПОБОЉШАЊЕ АПСОРПЦИЈЕ ФЛУОРНИХ ГАСОВА У ФАБРИКАМА ВЕШТАЧКИХ ЂУБРИВА ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ „ЗОРКА” — ШАБАЦ

Д. СИМОНОВИЋ, Д. ЂОКИЋ, М. РАДОШЕВИЋ и И. ЈАНКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Хемијска индустрија „Зорка”, Шабац

У циљу заштите животне средине и ефикаснијег коришћења постојећих процеса за добијање вештачких ђубрива у Хемијској индустрији „Зорка” разрађен је програм систематских испитивања. Програм је обухватио хемијско-инжењерску анализу апсорпционих система у погонима производње суперфосфата, фосфорне киселине и комплексних ђубрива, испитивање садржаја флуора и других састојака у гасним, течним и чврстим токовима и постављање материјалних биланса. На основу добијених података утврђено је постојеће стање процеса и дата сугестија како за побољшање процеса тако и за добијање нових производа на бази флуора.

V-16. АПСОРПЦИЈА ГАСОВА У ПРОИЗВОДЊИ КОМПЛЕКСНИХ ЂУБРИВА

Ж. ГРБАВЧИЋ и Т. СТЕПАНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Хемијска индустрија „Зорка”, Шабац

Испитивана је ефикасност апсорпције реакционих и других гасова који настају при производњи комплексних ђубрива у ХИ „Зорка” — Шабац. Испитивања су обухватила анализу технолошког процеса, мерења протока гасне и течне фазе и концентрација амонијака, флуора и P₂O₅. Испирање гасова врши се Вентури испирачима, чија је карактеристика релативно висока ефикасност, а мерења и теоријска анализа су указали на операционе услове и параметре који су битни за ефикасно испирање. Приказана је методологија даљег рада на побољшању апсорпције и мере за снижење излазних концентрација.

V-17. АПСОРПЦИЈА ФЛУОРНИХ ГАСОВА У ПОГОНУ СУПЕРФОСФАТА ХИ „ЗОРКА” – ШАБАЦ

Г. ВУЂАК-НОВАКОВИЋ и **Д. АРСЕНОВИЋ**

Технолошко-металуршки факултет, Београд и Хемијска индустрија „Зорка”, Шабац

На основу резултата прелиминарног испитивања, обављена је хемијско-инжењерска анализа процеса апсорпције флуорних гасова у батерији од 6 комора са распрскавањем. Ефикасност од 40–50%, констатована у почетном периоду, у сагласности је са вредности од 50%, коју теорија предвиђа за тадашње услове рада. Утврђено је да је оптимална ефикасност комора са распрскавањем довољно висока, да би постојећа ефикасност могла знатно да се повећа и без већих конструктивних измена на уређајима. Систематска мерења у погону потврђују овај закључак и указују на основне параметре који утичу на квалитет апсорпције и на оптималне услове вођења процеса и одржавања инсталација у погону.

V-18. АПСОРПЦИЈА ФЛУОРА У РЕАКЦИОНОЈ СЕКЦИЈИ ПОГОНА ФОСФОРНЕ КИСЕЛИНЕ ХЕМИЈСКЕ ИНДУСТРИЈЕ „ЗОРКА” ШАБАЦ

Ц. ХАЦИСМАЈЛОВИЋ и **Ј. БОГУНОВИЋ**

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Хемијска индустрија „Зорка”, Шабац

Извршено је мерење и анализа физичко-хемијских параметара који утичу на апсорпцију флуорних гасова који настају у реактору за производњу фосфорне киселине. Испирање гасова врши се у торњу са распршивањем водених капи чија је 77% ефикасност у сагласности са теоретском ефикасношћу под датим условима рада. Теоретска анализа апсорпције флуора у овом типу испирача показује да је повећањем протока воде могуће достићи степен апсорпције који задовољава емисиона ограничења за флуор. Измерена вредност ефикасности апсорпције флуора (изнад 90%) верификовала је теоретска израчунавања, а с друге стране емисија флуора у атмосферу смањена је на потребну меру.

VI. ХЕМИЈА КОМПЛЕКСА

VI-1. ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА ХРОМА(III) И ЕТИЛЕНДИАМИН- -N,-N'-ДИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, Д. РАДАНОВИЋ и С. ГРУЈИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Природно-математички факултет, Крајујевац

Спектрофотометријска испитивања показала су да хром(III) са етилен-диамино-N,N-дисирићетном киселином у киселој средини гради комплексе са односом Cr : EDDA=2 : 3 и 1 : 1, зависно од рН раствора, што је потврђено и изоловањем 1 : 1 комплекса.

VI-2. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИСАЊЕ ХРОМ(III) КОМПЛЕКСА ЕТИ- ЛЕН-ДИАМИН-N,N'-ДИСИРЋЕТНЕ КИСЕЛИНЕ

Д. Ј. РАДАНОВИЋ, Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и С. ГРУЈИЋ

Природно-математички факултет, Крајујевац и Природно-математички факултет, Београд

Оба α -cis и β -cis изомера [Cr(EDDA)(H₂O)₂]⁺ комплекса (EDDA=етилен-диамино-N,N'-диацетатни јон) су награђена и одвојена помоћу хроматографије на јонском измењивачу. Поред тога, добивен је и карактерисан бинуклеарни ди- μ -хидроксо-бис(етилен-диамино-N,N'-диацетато)-дихром(III) комплекс, [Cr(OH)(EDDA)]₂. Стереохемија комплекса добивених у овом раду испитана је помоћу електронске апсорпционе и ИЦ спектроскопије.

VI-3. КОНФИГУРАЦИЈА НЕКИХ РОДИЈУМ(III) КОМПЛЕКСА КОЈИ САДРЖЕ ЛИГАНДЕ EDTA ТИПА

Д. Ј. РАДАНОВИЋ, М. И. ЂУРАН и В. Е. DOUGLAS

Природно-математички факултет, Крајујевац и Универзитет у Пинсбурју, САД

У последњих десет година свестрано су испитивани комплекси који садрже лиганде EDTA типа (EDTA=етилен-диамино-тетраацетатни јон). У овом раду, за добивање неких родијум(III) комплекса, употребљени су EDDA и 1,3-PDTA лиганди (EDDDA=етилен-диамино-N,N'-диацетатни-N,N'-ди-3-пропионатни јон; 1,3-PDTA=1,3-пропилен-диамино-тетраацетатни јон) који могу да формирају мешовите (петочлане и шесточлане) хелатне прстенове. За испитивање конфигурације родијум(III) комплекса примењени су ¹³C НМР, ПМР и ИЦ спектри. Показано је да су ¹³C спектри мање сложени од одговарајућих ПМР спектра и да се ови спектри могу употребити за испитивање стереохемије комплекса који садрже лиганде структурно сличне EDTA типу лиганда.

VI-4. КОНФОРМАЦИЈЕ КООРДИНОВАНИХ АМИНО-КИСЕЛИНА: β-АЛАНИНАТО КОБАЛТ(III) КОМПЛЕКСИ

С. Р. НИКЕТИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Прва d—d трака у електронским спектрима тег изомера трис(амино-ацидато)-кобалт(III) комплекса с глицином и/или β-аланином показује видљиву тенденцију разлагања утолико израженију уколико се повећава број β-аланинских прстенова. Поред тога, мешовити комплекси (с једним, односно, два β-аланинска прстена) имају сасвим различите облике прве d—d траке за сваки од три могућа тег изомера. Да би испитали ове појаве, за које сматрамо да потичу од непланарности шесточланих β-аланинских хелатних прстенова, предузели смо, с једне стране, конформациону анализу координованог β-аланина у систему $[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-Ala})]^{2+}$ методом конзистентног поља сила (CFF),¹ и с друге стране, анализу електронских спектра у серији $[\text{Co}(\beta\text{-Ala})_x(\text{Gly})_{3-x}]$ ($x=0, 1, 2, 3$) комплекса молекулско-орбиталном методом угаоног преклапања (angular overlap, AO).²

¹ S. R. Niketić and K. J. Rasmussen, *The Consistent Force Field*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977.

² C. E. Schäffer, *Struct. Bonding*, **5**: 68—95 (1968).

VI-5. C—13 НМР СПЕКТРИ ТРИС(АМИНО-АЦИДАТО)-КОБАЛТ(III) КОМПЛЕКСА СА ГЛИЦИНОМ И β-АЛАНИНОМ

Н. М. КОСТИЋ и С. Р. НИКЕТИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Измерени су C—13 NMR спектри свих 12 теоријски могућих изомера у серији $[\text{Co}(\beta\text{-Ala})_x(\text{Gly})_{3-x}]$ ($x=0, 1, 2, 3$) комплекса. Одређени су хемијски помаци свих C-атома и разматрана њихова зависност од стереохемијских односа координованог глицина и/или β-аланина. Утврђене су разлике у C—13 хемијским помацима између слободних и координованих аминокиселина и предложена могућа објашњења за ову појаву.

VI-6. ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ХЕМИЈСКИХ ПОМАКА ⁵⁹Co У НМР СПЕКТРИМА Co(III)-КОМПЛЕКСА НИСКЕ СИМЕТРИЈЕ ЛИГАНДНОГ ПОЉА

Н. ЈУРАНИЋ, М. Б. БЕЛАП, Д. ВУЧЕЛИЋ, М. Ј. МАЛИНАР и П. Н. РАДИВОЈША

Природно-математички факултет, Београд

На примеру трисхелатних комплекса типа $\text{CoN}_{6-x}\text{O}_x$ ($x=0-6$) показано је да је анизотропија хемијског заклањања Co(III) комплекса ниске симетрије лигандног поља узрок одступању хемијских помака ⁵⁹Co од Griffith-Orgel-ове релације. Разложене су прве апсорпционе траке у видљивом делу спектра поменутих комплекса у компоненте и одређено је заклањање ⁵⁹Co као средња вредност заклањања дуж појединих оса. На основу тога је утврђено да су хемијски помаци ⁵⁹Co у линеарној зависности са средњом вредности таласних дужина максимума компоненти узетих са одгобарајућом тежином.

VI-7. СИНТЕЗА И ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА Co(III), Fe(III) и Ni(II) СА S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ САЛИЦИЛАЛДЕХИДА

В. ЛЕОВАЦ и В. ЦАНИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад

S-метилтиосемикарбазон салицилалдехида (H_2L) даје са тровалентним кобалтом и гвожђем следеће типове једињења: $[M(HL)_2]X \cdot nH_2O$ ($X=Cl, Br, NO_3$), $[M(HL)L] \cdot nH_2O$, $NH_4(CoL)$, $[CoL(NH_3)_3]NO_3$. Кобалтови комплекси су дијамагнетични, док су комплекси гвожђа високоспински и највероватније имају октаедарску координацију. H_2L са никлом даје како парамагнетичне октаедарске комплексе састава $[Ni(H_2L)_2](NO_3)_2$, $[Ni(H_2L)(HL)]ClO_4$, тако и дијамагнетичне квадратно-планарне комплексе $[Ni(HL)NCS] \cdot H_2O$, $(Ni(HL)-A)Cl$ ($A=Py, \gamma-Pic$) и NiL . На основу података елементарног састава супстанци, магнетних мерења, моларне проводљивости, инфрацрвених и електронских спектра, показано је да H_2L у синтетизованим комплексима понаша као неутралан лиганд, (H_2L), једнобазна (HL) и двобазна киселина (L), координијући се посредством два азотова и једног кисеониковог атома.

VI-8. КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА Cu(II) и Ni(II) СА S-МЕТИЛТИОСЕ- МИКАРБАЗОНОМ 8-ХИНОЛИНАЛДЕХИДА

В. ЛЕОВАЦ

Природно-математички факултет, Нови Сад

Синтетизовани су и испитивана геометрија комплексних једињења Cu(II) и Ni(II) са S-метилтиосемикарбазоном 8-хинолиналдехида (HL) · Cu(II) са S-метилтиосемикарбазоном 8-хинолиналдехида даје следеће типове једињења: $Cu(HL)X_2 \cdot nH_2O$ ($X=Cl, Br, NO_3, ClO_4, 1/2SO_4$), $Cu(HL)(o-phen)ClO_4$, у којима се HL понаша као неутралан NNN-лиганд, док се у $[CuL(NH_3)]ClO_4$ координује као једнобазна киселина. Сва ова једињења имају за Cu(II) нормалан магнетни моменат на собној температури HL са Ni(II) даје комплексе сличног састава: $Ni(HL)X_2 \cdot nH_2O$ ($X=Cl, NO_3$) и $[NiL(NH_3)]NO_3$. Прва два комплекса су парамагнетични и највероватније имају октаедарску структуру. $[NiL(NH_3)]NO_3$ је дијамагнетичан, на основу чега се може претпоставити да има квадратно-планарну координацију.

VI-9. ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА МЕТАЛА И ПИРОГАЛОЛА У КОНЦЕНТРОВАНИМ РАСТВОРИМА СУМПОРНЕ КИСЕЛИНЕ

Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ и Ф. БАЈРАКТАРИ

Природно-математички факултет, Београд

Испитиване су хемијске промене пирогалолa у растворима сумпорне киселине различитих концентрација. Одређени су састав и константе стабилности комплекса ниобијума, ванадијума и арсена са пирогалолом у 85% и 96% H_2SO_4 . У 85% и 96% киселини ниобијум гради комплекс састава 1 : 1. Ванадијум гради комплексе са односом V : Pir.+2 : 3, 2 : 1 и 1 : 2 у 96% киселини а 1 : 1 и 1 : 3 у 85% киселини. Арсен гради у 96% киселини комплекс са односом As : Pir.=2 : 3 и 1 : 1 а у 85% киселини 1 : 2. Одређене су константе стабилности за неке од ових комплекса.

VI-10. ЕЛЕКТРОНОСПИНСКА РЕЗОНАНЦИОНА ИЗУЧАВАЊА И ЕЛЕКТРОНСКА СТРУКТУРА ВАНАДИЛ ХОЛЕСТЕРОЛ КОМПЛЕКСА

М. ПАВЛОВИЋ и П. ПРЕМОВИЋ

Филозофски факултет, Ниш

Вршена су електронспинска резонанциона и оптичка спектрална изучавања комплекса ванадил-холестерола у различитим растварачима. Резултати су дискутовани са аспекта електронских структура комплекса.

VI-11. g-ВРЕДНОСТИ ТРИГОНАЛНО ИЗОБЛИЧЕНИХ ОКТАЕДАР-СКИХ ТИТАН(III) ЈЕДИЊЕЊА: ТИТАН(III)-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ

П. И. ПРЕМОВИЋ

Филозофски факултет, Ниш

Теоретске главне вредности g-тензора за титан(III)-ацетилацетонат био је израчунат за слободног јона 2D основу поремећену тригоналним пољем. Рачун кристалног поља (D_{3d}) тачкастог наелектрисања био је параметриран са радијалним параметрима другог- и четвртог-реда Sr и Dq и угловним параметром θ . Само кад је Sr велико могуће је наћи слагање са претходно објављеним резултатима ESR експеримената. Сразмерно ниска експериментална $g+$ компонента произилази од осетљивости цепања основног стања, $\Delta(A_{2g}-E_g)$, од θ кад је Sr велико и ово је изгледа својствено тригоналној природи изобличења.

VI-12. ЕЛЕКТРОНО-СПИНСКА РЕЗОНАНЦИЈА И ОСТАЛЕ СТУДИЈЕ УЉАНИХ ШКРИЉАЦА ИЗ АЛЕКСИНЦА

Ј. М. ПЕРОВИЋ и П. И. ПРЕМОВИЋ

Филозофски факултет, Ниш

Електроно-спинска резонанција и оптичке спектралне студије извршене су на уљаним шкриљцима из Алексинца и њиховим растворним фракционим екстракцијама. Све екстракције су показале резонанцију слободног радикала при $g=2,0037 \pm 0,0004$. Додатне ESR особености, које су примећене, условљене су присуством Fe^{3+} и Mn^{2+} комплекса. Фери-јон показује резонанцију при $g=4,2$, што није било објављено за случајеве природних карбонских материјала, што може да буде објашњено заменом Fe^{3+} јона унутар каолинске решетке.

VI-13. ХИДРОЛИЗА ЈОНА УРАНА(VI) у НАТРИЈУМ НИТРАТНОЈ СРЕДИНИ

Н. Б. МИЛИЋ и Т. ШУРАЊИ

Природно-математички факултет, Крајјевац и Природно-математички факултет, Нови Сад

Изучавана је хидролиза јона урана(VI), UO_2^{2+} , у натријум нитратној средини методом потенциометријских титрација на $25^\circ C$. Коришћењем програма Letagrop одређен је састав хидролитичких комплекса и њихове кон-

станте стабилности. Различите вредности хидроксилног броја урана(VI) добијене при различитим концентрацијама натријум нитрата указују на утицај средине на хидролитичке реакције уранил јона. Запажени ефекат средине разматран је приступом правила линеарних промена слободне енергије.

VI-14. ИСПИТИВАЊЕ КОМПЛЕКСА УРАНА И РЕЗОРЦИНА У КОНЦЕНТРОВАНИМ РАСТВОРИМА СУМПОРНЕ КИСЕЛИНЕ

Д. ВЕСЕЛИНОВИЋ, М. ТОМИЋ и Д. МАРКОВИЋ

Природно-математички факултет, Београд и Филозофски факултет, Ниш

Испитиване су хемијске трансформације резорцина у концентрованим растворима сумпорне киселине. Нађено је да у 80% киселини настају комплекси $U : Rez. = 3 : 2$ и $4 : 1$, зависно од времена стајања раствора, које доводи до грађења дисулфоносаног продукта резорцина.

VI-15. ПОЛОЖАЈИ ИЗМЕЊЕНИХ КАТЈОНА У ЗЕОЛИТУ NaY

И. ЖИВАДИНОВИЋ, В. РАДАК и Т. ЂЕРАНИЋ

Природно-математички факултет, Београд

Јонском изменом Na^+ јона у NaY зеолиту са јонима алкалних метала добивени су нови облици зеолита MY ($M=Li, K, Cs$). Саставни јединичних ћелија изведени су из резултата хемијске анализе. Испитан је утицај измењених катјона на вибрације скелета зеолита. На основу инфрацрвено спектроскопских мерења, хемијске и рендгеноструктурне анализе предложени су положаји измењених катјона у структури зеолита.

VI-16. КООРДИНАЦИОНА ЈЕДИЊЕЊА Ni(II) СА S-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

В. ЛЕОВАЦ, М. БАБИН и В. ЦАНИЋ

Природно-математички факултет, Нови Сад и Технолошки факултет, Нови Сад

Синтетизована су и испитивана геометрија молекула координационих једињења двовалентног никла са S-метилтиосемикарбозидом (L), састава: NiL_2X_2 , где је $X=Cl, Br, NO_3, NCS$, као и $(NiL_2Py_2)_2$. Хлоридни, бромидни и нитратни комплекси у кристалу су дијамагнетични и највероватније имају квадратно-планарну структуру. У воденом и метанолном раствору су парамагнетични на шта указују њихови електронски апсорпциони спектри. Комплекси $NiL_2(NCS)_2$ и $(NiL_2Py_2)_2$ су и у кристалу и у раствору парамагнетични и највероватније имају октаедарску координацију. Снимљени су и продискутовани и инфра-црвени спектри синтетизованих једињења.

**21st ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**

ABSTRACTS OF PAPERS

I. ORGANIC CHEMISTRY

I-1. SYNTHESIS OF A NOVEL 5-HYDROXY-7,8,3',4'-TETRAMETHYL-ETHER OF FLAVANONE

M. STEFANOVIĆ, LJ. KRSTIĆ, A. JOKIĆ, M. ĐERMANOVIĆ and S. MLADENOVIĆ,
*Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy
Belgrade*

By a condensation of 2,6-dihydroxy-3,4-dimethoxy-acetophenone with veratraldehyde in the presence of KOH in ethanol as a solvent the corresponding chalcone was obtained, which was converted into a title flavanone by acidification with 5% HCl. The new flavanone is a main intermediate for the synthesis of the corresponding flavonol, which will be used as a model compound for studying the NMR spectra of all 3,5-dihydroxy-flavonols.

I-2. ALDACTONE SYNTHESIS

B. RIHTER, S. MLADENOVIĆ and M. STEFANOVIĆ

*Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy
Belgrade*

An improved aldactone synthesis (SC-9240) was achieved. This important synthetic steroid blocks the activity of aldosterone in organism thereby producing a diuretic effect. Starting material for synthesis was dehydroepiandrosterone acetate. The improvement is performed in a step of the ammonium salt of androliac acid (yields up to 80%), and the step of preparation of canrenone was carried out using dichlorodicyanobenzoquinone in a 35% yield.

I-3. THE OPPENAUER OXIDATION OF STEROIDAL ALCOHOLS WITH DIISOBUTYLALUMINIUM HYDRIDE (DIBAH) AND ACETONE

B. ŠOLAJA and M. STEFANOVIĆ

*Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
Belgrade*

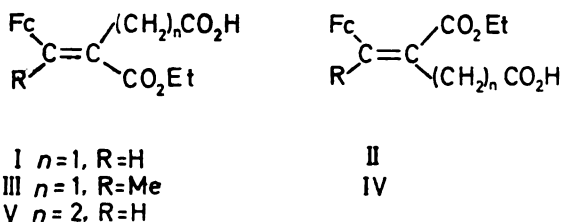
DIBAH has been known as a selective reducing reagent for 25 years. Now, we have found that DIBAH can be used, under appropriate conditions, as an efficient oxidizing agent and utilized for the Oppenauer oxidation. Our modification of this reaction includes the reaction of DIBAH with steroidal 5-en-3-ols and refluxing the obtained alkoxy derivative with acetone as hydrogen acceptor. In that way, practically in one step reaction, androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one (testosterone) from androst-5-en-3 β -hydroxy-17-one and cholest-4-en-3-one from cholest-5-en-3 β -ol were obtained in yields of 74–85%.

I-4. THE STOBBE CONDENSATION OF FORMYL- AND ACETYLFERROCENE WITH DICARBOXYLIC ACID ESTERS

M. LAĆAN and V. RAPIĆ

Faculty of Technology, Zagreb University

The Stobbe condensation of formylferrocene with diethyl succinate in the presence of potassium *t*-butoxide gave a mixture of diastereomers I and II in a ratio 80/20. Similarly, the condensation of acetylferrocene with diethylsuccinate gave a mixture of III and IV (75/25). However, the reaction of formylferrocene with



diethylglutarate gave predominantly the *E*-half-ester V. The conformational analysis of the compds. prepd. on the basis of uv and H^1 -NMR spectra will be described. The half-esters I–V were hydrolyzed to the corresponding dicarboxylic acids (VI–X). The reactions of the compds. I–X with trifluoroacetic anhydride were studied.

I-5. THE PREPARATION OF 17 β -ACETOXY-16-KETO STEROIDS BY CHROMOUS ACETATE REDUCTIVE DEOXYMATION OF α -ACETOXY ACETOXIMES

I. V. MIĆOVIĆ, M. M. MOJAŠEVIĆ and I. TRBOJEVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The new procedure for ketoxime conversion into ketones, originally developed for aliphatic and aromatic ketones, is applied for transposition of steroidal ketones. The transposition of 17-keto group into 16-keto-17 β -acetate was achieved by chromous acetate reductive fission of steroidal α -acetoxy acetoximes. Two examples of chromous acetate reductive fission of 17 β -acetoxy-16-acetoximino derivatives of androstane and estrane were thoroughly examined, showing this reaction to be applicable to hormonal analogs. The reaction is very simple and proceeds in very good yield (70–90%).

I-6. THE PREPARATION OF POLYBROMINATED STEROIDAL α,β -UNSATURATED KETONES WITH DIOXANE DIBROMIDE BROMINATION OF SATURATED KETO STEROIDS

I. V. MIĆOVIĆ and B. JELENKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The bromination of saturated 3-keto steroids with molecular complex of dioxane dibromide in dioxane was investigated. The polybromination occurs readily with simultaneous generation of α,β -unsaturated ketones. Dehydrobro-

mination with lithium carbonate, lithium bromide in dimethylformamide have furnished dibromotriene-one and tribromo-triene-one, respectively. Two unsaturated polybrominated ketones have been intercorrelated either by catalytic hydrogenolysis or sodium borohydride reduction, or by acid/base catalyzed dienone-fenol rearrangement.

I-7. CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF ALKYL-ARYL AZINES

I. V. MIĆOVIĆ and P. J. PAPIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

This investigation describes highly effective catalytic hydrogenations of alkyl-aryl azines. Instead of diarylalkylsubstituted hydrazine, as one might expect, the complete reduction to the corresponding hydrocarbon is observed. It is noteworthy that gaseous ammonia is evolved during the catalytic hydrogenation of alkyl-aryl-substituted azines, and therefore it was concluded that complete reduction is the competing reaction to hydrogenolysis. The reaction proceeds smoothly in a very good yield. The 10% Pd/C catalyst was found to be the best.

I-8. KETONE FORMATION IN THE LEAD TETRAACETATE OXIDATION OF MEDIUM-SIZED CYCLOALKANOLS

D. JEREMIĆ, S. MILOSAVLJEVIĆ, M. L.J. MIHAILOVIĆ and F. W. WEHRLI

Faculty of Science, Belgrade University, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and NMR Applications Laboratory, Varian AG, Zug, Switzerland

As a continuation of our studies concerning the mechanism of ketone formation in the lead tetraacetate oxidation of secondary alcohols, mass and ^{13}C n. m. r. spectra of the ketonic products obtained from medium-sized α -deuterio-cycloalkanols were analyzed with the view to determining the amount and position of deuterium.

I-9. PARTICIPATION OF THE HYDROXYL GROUP IN THE EPOXIDATION OF OLEFINIC ALCOHOLS BY MEANS OF PERACIDS

M. L.J. MIHAILOVIĆ, S. KONSTANTINOVIĆ and D. MARINKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, Faculty of Science, Kragujevac University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The extent of hydroxyl group participation in the epoxidation of various olefinic alcohols by means of peracids has been investigated. It was found (a) that 4-penten-1-ol and the corresponding methyl substituted Δ^4 -alkenols undergo quantitatively intramolecular cyclization with participation of the hydroxyl group to give a mixture of five-membered and six-membered cyclic ethers (of the tetrahydrofurfuryl alcohol and tetrahydro-3-pyranol type, respectively), the ratio of which depends on the position and number of methyl substituents in the starting alcohol; (b) that in 5-hexen-1-ol ether ring closure also takes place (however, at a slower rate), but here in a regioselective way, so that only the six-membered tetrahydropyran-2-methanol is formed; in addition, a certain amount of normal 5,6-epoxy-1-hexanol is also obtained; (c) that in alkenols with a more remote double bond, such as 6-hepten-1-ol and 7-octen-1-ol, the hydroxyl group does not participate in the epoxidation reaction, and only the corresponding terminal epoxy-alcohols are produced.

I-10. HYDROGEN SHIFTS IN THE DECARBOXYLATION OF CARBOXYLIC ACIDS BY MEANS OF LEAD TETRAACETATE

M. LJ. MIHAILOVIĆ, V. ANDREJEVIĆ, J. JANKOVIĆ and D. FILIPOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

When the lead tetraacetate decarboxylation of carboxylic acids is applied to long-chain acids, such as undecanoic acid, in addition to the expected 1-substituted fragmentation products, rearranged decarboxylated mono-substituted products with the substituent in position C(5) and, to a lesser extent, in position C(2) are also obtained. This suggests that the originally produced fragments, i. e. 1-alkyl radicals and/or 1-alkyl carbonium ions, undergo 1,5- and 1,2-hydrogen shifts, resulting in the formation of alkyl species which are electron deficient at C(5) or C(2), respectively. From the results obtained, it appears that 1,5-hydrogen shift occurs by a free radical mechanism, and 1,2-hydrogen shift by an ionic mechanism. It was found that reaction conditions can affect the ratio of unrearranged and rearranged fragmentation products.

I-11. SOLVOLYTIC REACTIONS SOME BICYCLIC DERIVATIVES OF MONOSACCHARIDES

D. MILJKOVIĆ, J. HRANISAVLJEVIĆ and M. TERZIN

Faculty of Science, Novi Sad University

A solvolytic reaction of 2,3,4-tri-O-*p*-toluenesulphonyl-1,6-anhydro- β -D-glucopyranoside in boiling N,N-dimethylformamide in the presence of anhydrous sodium acetate has been studied. Two epimeric unsaturated acetates as well as corresponding unsaturated alcohols were isolated. The acetates and the alcohols were separated by chromatography, whereupon a considerable instability of one epimeric acetate and corresponding alcohol, respectively, was observed. Alkaline hydrolysis of the stable epimeric acetate yielded the corresponding alcohol, and catalytic reduction of the latter, in the presence of Raney nickel, under normal conditions, afforded 1,6-anhydro-3,4-dideoxy- β -D-erythro-hexopyranose. The structures of intermediary formed epimeric acetates and alcohols were postulated on the basis of spectroscopic data, and a mechanism of the solvolytic reaction was suggested. The solvolysis of 1,2-cyclohexylidene-3,5-O-di-*p*-toluenesulphonyl- α -D-xylofuranose in boiling N,N-dimethylformamide in the presence of anhydrous potassium acetate was also investigated; three reaction products were isolated: 1,2-cyclohexylidene-3-O-*p*-toluenesulphonyl-5-O-acetyl- α -D-xylofuranose, 1,2-cyclohexylidene-5-O-acetyl-3-deoxy- α -D-erythropento-3-enofuranose and 1,2-cyclohexylidene-3,5-di-O-acetyl- α -D-ribofuranose. The structures of reaction products were determined on the basis of spectroscopic data and a mechanism of this solvolytic reaction was suggested.

I-12. INVESTIGATION OF THE REACTIVITY OF PYRAZOLECARBOXYLIC ACIDS WITH DIAZODIPHENYLMETHANE IN DIMETHYLFORMAMIDE

M. RADOJKOVIĆ-VELIČKOVIĆ, M. MIŠIĆ-VUKOVIĆ and Đ. M. DIMITRIJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The reactivity of pyrazolecarboxylic acids (pyrazole-3/or 5/-carboxylic acid, pyrazole-4-carboxylic acid, pyrazole-3,5-dicarboxylic acid, pyrazole-3,4-dicarboxylic acid) in the reaction with diazodiphenylmethane has been investigated in

ethanol and dimethylformamide solvents. The obtained rate constants were compared with those previously obtained for pyridine and imidazol carboxylic acids, and the influence of resonance and inductive effects on the reactivity of studied heterocyclic acids, has been discussed. It was proved that dimethylformamide could be used, with advantage, as a solvent for the study of reactivity of heterocyclic carboxylic acids with diazodiphenylmethane, particularly for very strong acids or those not sufficiently soluble in absolute ethanol.

I-13. STRUCTURE-REACTIVITY RELATIONSHIP IN 5,10-SECOSTEROID MOLECULES

LJ. LORENC, V. PAVLOVIĆ and M. LJ. MIHAILOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Reactivity of the epimeric 3α - and 3β -hydroxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5-one esters in reactions which are assisted by homoallylic and transannular participation has been investigated and compared. It was found that in all cases studied the 3β -epimeric esters undergo chemical transformations more readily than the corresponding 3α -isomers. This result can be rationalized on grounds of conformational differences of the ten-membered ring in 5,10-seco-steroid molecules due to opposite configuration at C-3 in the 3α - and 3β -esters. Stable conformations of the epimeric 3-acetates were deduced on the basis of ^{13}C NMR spectra and X-ray analysis.

I-14. DETERMINATION OF INDUCTIVE (TAFT'S) CONSTANTS FOR CYCLOALKENYL GROUPS

G. NIKOLIĆ, M. SOKOLOV and M. MUŠKATIROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The Taft's polar constants of isomeric cyclohexenyl and isomeric cyclopentenyl carbonyl groups have been determined by base and acid catalyzed hydrolysis of the ethyl esters of cycloalkenacetic acid at 25°C in 70% (v/v) acetone-water. The values obtained are discussed.

I-15. THE REACTION KINETICS OF THE THERMAL DEALKYLATION OF *p*- AND *m*-SUBSTITUTED 2,4-BIS(α -PHENYLETHYLAMINO)-6-CHLORO-*s*-TRIAZINES

B. JOVANOVIĆ, M. MUŠKATIROVIĆ and Ž. TADIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The reaction rate of the thermal dealkylation of *p*- and *m*-substituted 2,4-bis(α -phenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazines was measured at four different temperatures. The kinetic parameters obtained from these experiments were used for the discussion of the transition state structure.

I-16. A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF EPOXY RESIN POLYMERIZATION

LJ. BRAŠNJEVIĆ, V. RAŠKOVIĆ, Ž. KNEŽEVIĆ and S. MARINKOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Vinča

Polymerization of an epoxy resin system has been studied by means of infrared spectroscopy, determining the epoxy equivalent and cross-linking. The study is related to the procedure of carbon-fibre-reinforced epoxy preparation.

I-17. THE STUDY OF THE GLUCOAMYLASE IMMOBILIZATION AND KINETICS OF THE ENZYMIC REACTION CATALYZED BY IMMOBILIZED ENZYME

A. DJELINEO, V. ĐERMANOVIĆ, M. JANIĆ, M. MILOSAVLJEVIĆ and V. VANDEL

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

By using two techniques for the immobilization: entrapment in the polyacrylamide gel and covalent bonding to the polyacrylamide support, two preparations of the immobilized glucoamylase have been obtained. Both types of immobilized glucoamylase showed enzymatic activity of non-immobilized enzyme and a marked stability for a prolonged period. The kinetics of the enzymatic reaction catalyzed by the immobilized glucoamylase has been studied. The obtained data indicate the applicability of the immobilized glucoamylase as an industrial catalyst in the production of glucose from starch.

I-18. THE INFLUENCE OF WATER HARDNESS ON THE ENZYMIC ACTIVITIES OF BARLEY MALT

D. PEJIN and R. RAZMOVSKI

Faculty of Technology, Novi Sad University

The influence of temporary (NaHCO_3), permanent (MgSO_4) and the mixture of temporary and permanent hardness on the enzymic activities of barley malt was examined. Water samples of 0.5, 10, 15, 20 and 25°G temporary and permanent hardness and a mixture of temporary and permanent hardness in the ratio of 1 : 1 have been prepared. We have determined the pH value of solutions with known hardness and it became evident that the pH of a solution of temporary hardness increases (from pH = 7.0 up to 7.9) with the increase of water hardness. The pH value of solutions having a permanent hardness was in the acidic region. By mixed solutions of permanent and temporary hardness the pH value increased with the increase of hardness from 7.0 to 7.6. The results of amyolytic activities have shown, that the amyolytic activity decreases with the increase of temporary water hardness for about 4 times at a hardness of 25°G, in reference to distilled water. Permanent hardness has a favourable influence on the amyolytic activity, it increases with the increase of water hardness. The proteolytic activity of the barley malt decreases with the increase of either temporary or permanent hardness. When using a mixture of permanent and temporary hardness the amyolytic activity of the barley malt increases for about 2 times (at 25°G) in reference to distilled water and the proteolytic activity of the barley malt decreases with increasing the hardness of the mixture of permanent and temporary hardness.

I-19. CHEMICAL INVESTIGATION OF *XANTORIA PARIETINA* AND *PARIETINA* SP. LICHENS AND THEIR EFFECT ON TOBACCO MOSAIC VIRUS

J. VUČETIĆ, D. KALUĐEROVIĆ and A. LUKIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and The Tobacco Institute, Belgrade

Chemical analysis of lichens *Xantoria parietina* and *Parmelia* sp. was carried out. Humidity, ashes, nitrogen and microelements, as well as albumen, amino acids and sugar content were determined. Influence of aqueous extracts of the above lichens on the tobacco mosaic virus was investigated and it was found that the extracts prevent growth of the tobacco mosaic virus.

I-20. CHEMICAL INVESTIGATION OF THE DOMESTIC SPECIES OF *ARTEMISIA MARITIMA* L. (COMPOSITAE) – SUBSPECIES *A. SALINA* AND *A. MONOGINA*

M. STEFANOVIĆ, M. ĐERMANOVIĆ and S. MLADENOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Column chromatography on silica gel of the purified chloroform extract of the aerial parts of the plant *Artemisia maritima* L. (Compositae) subspecies *A. salina* and *A. monogina*, collected in the Great swamps near Vršac, afforded the aromatic compound – xanthoxylin (2,4-dimethoxy-6-hydroxyacetophenone) of mp. 77–78°C, and the sesquiterpenic lactone of eusdemane type, β -santonin. The subspecies *A. salina* afforded also two new sesquiterpenic lactones of the eusdemane series of mp. 228° and 178°C, which were identified by IR, NMR and mass spectra.

I-21. THE RATIOS OF NUCLEAR DEOXYRIBONUCLEIC ACIDS (DNA) AND OTHER CLASSES OF THESE MACROMOLECULES AT DIFFERENT PHASES OF CHRYSANTHEMUM'S (*CHRYSANTHEMUM MORIFOLIUM*) DIFFERENTIATION

J. PETROVIĆ, M. KIDRIĆ and M. NEŠKOVIĆ

Institute of Biological Research, Belgrade and Faculty of Science, Belgrade University

The ratios of the amounts of main-nuclear DNA fraction and other DNA fractions isolated from the apical meristem of chrysanthemum (*Chrysanthemum morifolium*) during and after differentiation as well as from leaves which are known to answer the signals for differentiation have been investigated. The results obtained show the difference in the proportion of the main-nuclear DNA fraction in the tissues studied in comparison with the other classes of these macromolecules. Similar changes have been observed during the differentiation process.

I-22. INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF THE LIPID FRACTION OF THE OCTOCORAL *EUNICELLA STRICTA*

Š. A. DJARMATI, D. M. PIATAK, M. ŠABAN and M. J. GAŠIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Dried and grinded specimens of the octocoral *Eunicella stricta* (class: Anthozoa, subclass: Octocorallia, order: Gorgonaria, family: Plexauridae) collected in the Kotor Bay area were extracted with ethanol at room temperature for 48 hrs. Water soluble components were separated in the usual manner and the residue chromatographed on a silica gel column. The following classes of compounds were isolated: esters, fatty acids, higher alcohols, sterols and glyceryl ethers. The identification of individual components was performed by GC/MS analyses.

I-23. INVESTIGATION OF THE COMPOSITION OF THE LIPID FRACTION OF THE HEXACORAL *CLADOCORA CESPITOSA*

Š. A. DJARMATI, D. M. PIATAK, M. ŠABAN and M. J. GAŠIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Dried and grinded specimens of the hexacoral *Cladocora cespitosa* (class: Anthozoa, subclass: Hexacorallia, order: Madreporaria) collected in the Kotor Bay area were extracted with ethanol at room temperature for 48 hrs. Water soluble components were separated in the usual manner and the residue chromatographed on a silica-gel column. The following classes of compounds were isolated: hydrocarbons, esters, fatty acids, higher alcohols, sterols and glyceryl ethers. The identification of individual components was performed by GC/MS analyses.

I-24. THE STRUCTURE OF ONE HETEROPOLYSACCHARIDE ISOLATED FROM THE OAK LICHEN *Evernia prunastri* (L) Ach.

M. HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, R. DIMITRIJEVIĆ, J. MILJKOVIĆ-STOJANOVIĆ and V. M. MIČOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The structure of the water-soluble polysaccharide isolated from the oak lichen *Evernia prunastri* (L) Ach. has been studied. On the basis of the total acid hydrolysis, the methylation and periodate oxidation studies it has been found that the investigated polysaccharide is an acidic galactoglucomannan. The main chain consists of glucopyranose and mannopyranose units linked by (1→4)- and (1→3)-glycosidic linkages. The galactopyranose units appear to be present only as terminal nonreducing units and uronic acid as the component of the main polysaccharide chain. The gross structure has been proposed and discussed.

I-25. N-TERMINAL SEQUENCE OF β -POLYPEPTIDE CHAIN OF PHEASANT HEMOGLOBIN

B. GRUJIĆ-INJAC and I. GRŽETIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

The β -chain of pure genetic component of pheasant hemoglobin (β_I) was isolated and characterized by N- and C-terminal amino acid determinations and amino acid analyses. The partial sequence from the N-terminal was determined.

I-26. N-TERMINAL SEQUENCE OF α -POLYPEPTIDE CHAIN OF PHEASANT HEMOGLOBIN

B. GRUJIĆ-INJAC and N. ANTONIJEVIĆ-JEFTENIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

Pheasant hemoglobin was isolated and three genetic components were separated on DEAE-Sephadex. The polypeptide chains of the hemoglobin were separated on Amberlite GC-50 at pH 2 by concentration gradient of 2M urea/3N formic acid and 10M urea/3N formic acid. The α -chain was characterized by N- and C-terminal amino acid determinations and amino acid analyses. The partial sequence was determined from the N-terminal.

I-27. SEPARATION AND CHARACTERIZATION OF GENETIC COMPONENTS AND CORRESPONDING POLYPEPTIDE CHAINS OF PHEASANT HEMOGLOBIN

V. NIKETIĆ, B. GRUJIĆ-INJAC and S. BRANKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

By polyacrylamide gel disc electrophoresis it has been established that pheasant hemoglobin is polymorphic. Methods of genetic components separation on DEAE-Sephadex and CM-cellulose chromatography were studied. Three components were isolated and characterized by disc electrophoresis, N-terminal amino acid determinations and amino acid analyses. Methods for dissociation of tetrameric pheasant hemoglobin and isolation of pure α - and β -chains were studied, too.

I-28. GEOLIPIDS OF ANCIENT SEDIMENTS. I. POLYCYCLIC ALKANES IN THE "BITUMEN" OF ALEKSINAC SHALE

M. ŠABAN, Ž. TEŠIĆ and D. VITOROVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Identification of geolipids in the "bitumen" of ancient sediments is of great interest for explanation of the origin, as well as for the definition of the type and the extent of diagenetic and maturation changes of the organic matter of the sediments. Acquaintance with these changes should, on one hand, contribute to a better understanding of the geological history of the sediment, and, on the other hand, give an opportunity of estimating whether the sediment under investigation might be considered a petroleum source rock, and if so, to what extent. In such studies

of the sediments' organic matter, special attention has been paid to the polycyclic alkane fraction of the "bitumens", which represents a mixture of molecular fossils of a complex and specific structure. In the same sense, the fraction of polycyclic alkanes was isolated from the "benzene bitumen" of the Aleksinac shale, by combined chromatographic methods, molecular sieving and clathration. Individual components in the isolated mixture were identified by gas chromatographic and combined gas chromatographic — mass spectrometric methods.

I-29. GEOLIPIDS OF ANCIENT SEDIMENTS. II. ALIPHATIC KETONES IN THE "BITUMEN" OF ALEKSINAC SHALE

M. ŠABAN and D. VITOROVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade

The fraction of the Aleksinac shale "bitumen" which, according to its polarity, is classified between the non-polar hydrocarbons and the polar acids, represents a very complex mixture of geolipids. In some of our earlier studies, in this fraction several new structural types of organic compounds, such as aliphatic γ -lactones [Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1687 (1973)] and bicyclic γ -lactones (Adv. in Org. Geochem. 1977), were identified for the first time in sediments. In this paper, identifications of the constituents of the ketone fraction will be reported, as a continuation of the investigation of oxygen compounds in the geolipid portion of the Aleksinac shale "bitumen". The ketone fraction was isolated from the "bitumen" by column chromatography, and several individual components were identified by using a gas chromatograph — mass spectrometer system.

I-30. METHOD FOR CALCULATION OF CHARGE DISTRIBUTION IN ORGANIC MOLECULES

IJ. DOŠEN-MIĆOVIĆ, N. L. ALLINGER and D. JEREMIC

Faculty of Science, Belgrade University, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade and University of Georgia, Department of Chemistry, Athens, Georgia, U.S.A.

A method for the calculation of charge distribution based on the approximation of the MO-LCAO theory has been applied by Del Re to the calculation of atomic charges originated by the inductive effect. This method is now extended from an adjacent bond to the all bond treatment with a help of a point dipole model. A method has been applied to the calculation of charge distribution in a number of simple molecules containing two or more polar bonds. It has been checked by comparison with experimentally determined dipole moments.

I-31. EFFECT OF SOLVATION ENERGY ON CONFORMATIONAL EQUILIBRIA

IJ. DOŠEN-MIĆOVIĆ and N. L. ALLINGER

Faculty of Science, Belgrade University, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade and University of Georgia, Department of Chemistry, Athens, Georgia, U.S.A.

A study of the effect of solvation on conformational equilibria in the molecular mechanics method has been carried out. An electrostatic theory of the effect of the medium on the energy difference between conformers has been combined with

electrostatic and steric effects in the molecule. The procedure consists of calculating effective point charges located at nuclei. The molecular dipole and quadrupole moments are then calculated, and their solvation energies in different solvent are found utilizing effective dielectric constants for these solvents. The results are, on the whole, satisfactory.

I-32. BOND ORDER AND ITS DEPENDENCE ON MOLECULAR STRUCTURE

I. GUTMAN

Faculty of Science, Kragujevac University

The application of the mathematical apparatus of graph theory enables the determination of the main structural factors on which bond order depends. The relations between the bond orders in conjugated hydrocarbons and the cycles present in the molecule are examined.

I-33. CHARGE DISTRIBUTION IN ALTERNANT CONJUGATED SYSTEMS WITH ONE HETEROATOM

I. GUTMAN

Faculty of Science, Kragujevac University

Using quantum chemical methods, the distribution of the π -electrons in alternant conjugated molecules with one heteroatom is investigated. The main conclusion of the work is that the atoms are alternatively positively and negatively charged along any carbon atom chain in the molecule. The charges rapidly decrease with the increase of the distance from the heteroatom.

I-34. THE DEPENDENCE OF THE HOMO-LUMO SEPARATION OF CONJUGATED HYDROCARBONS ON THE STRUCTURE OF THEIR CORRESPONDING MOLECULAR GRAPHS

A. GRAOVAC and N. TRINAJSTIĆ

Ruder Bošković Institute, Zagreb

Reactivity of molecules can be related to the separation between the HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energy levels. For alternant conjugated hydrocarbons the simple estimate (bound from below) for HOMO-LUMO separation, containing only two structural parameters (the number of Kekulé and Dewar structures) of the corresponding molecular graphs, was found. Results are discussed, as well as possible refinements by taking into account other structural parameters too.

I-35. SYNTHESIS OF 2,4-DISUBSTITUTED 1,5 BENZODIAZEPINES

M. LAČAN, I. SUŠNIK-RYBARIKI and D. BATURIĆ

Faculty of Technology, Zagreb University

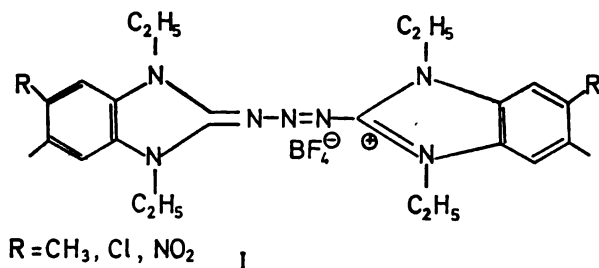
During the work on the synthesis of 1,5-benzodiazepines the reaction of *o*-phenylenediamine with symmetric β -triketones has been carried out. The influence of tautomeric forms of β -triketones on the structures of the obtained products was studied. The structures of the new compounds were investigated by chemical and spectrometric methods.

I-36. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF STRUCTURES OF NEW DYES IN THE TRIAZATRIMETHINECYANINE SERIES

N. KOPRIVANAC, H. BALLI and J. JOVANOVIĆ-KOLAR

Faculty of Technology, Zagreb University

Heterocyclic azidinium salts with a benzimidazole ring are prepared and particularly studied: these with alkali azides give rise to a new type of symmetric triazatrimecyanine dyes (I), with excellent coloristic properties.



The final transformation is a result of unstable tetraazocompounds as intermediate products. The structure of these new compounds are confirmed by elemental analysis, UV and IR spectral data.

II. PHYSICAL CHEMISTRY

II-1. THERMOCHEMISTRY OF SOLUTION OF SOME MAGNESIUM CRYSTALLOHYDRATES IN WATER, METHANOL AND THEIR MIXTURES AT 298 K

S. K. MILONJIĆ, M. M. KOPEČNI and R. A. DJERKI

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča

The enthalpies of solution, ΔH_m , of crystallohydrates $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in water and methanol were determined by using a solution calorimeter with isothermal jacket at 298 K. Also, ΔH_m of $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was determined in mixed water-methanol solvents. The enthalpy of solution of the previously mentioned salts at infinite dilution, ΔH° , was calculated from the experimental data. In the case of $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the dependence of ΔH° as a function of the molar fraction of methanol in mixed solvent is given.

II-2. THE EQUATION OF STATE FOR A REAL GAS IN THE GRAVITATIONAL FIELD

LJ. KOLAR-ANIĆ and B. MILIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Physics, Belgrade

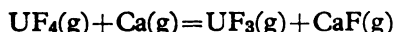
The equation of state for the real gas in the gravitational field may be evaluated using the methods of classical statistical mechanics, under the assumption that the volume of the system is rather small ($V < V$ of one mol of the ideal gas under normal conditions).

II-3. THERMOCHEMICAL STUDIES OF THE LOWER URANIUM FLUORIDES BY MASS SPECTROMETRY

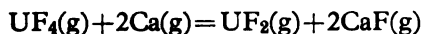
K. F. ZMBOV

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča

Interest in the thermochemical properties of the lower uranium fluorides has been currently increased in connection with the development of laser methods for separation of uranium isotopes. In the present work mass spectrometric measurements of chemical equilibria and electron impact were employed to study the gaseous uranium fluorides UF_4 , UF_3 and UF_2 . The molecular species were produced by reaction of CaF_2 with uranium in an effusion cell at 1200–1300 K under equilibrium conditions. Enthalpies of the reactions



and



were obtained by the Second- and Third-law analysis. These data and the results of electron-impact studies were used to determine the heats of formation, bond-dissociation energies and ionization potentials of the molecules studied.

II-4. MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF THE IONIZATION AND DISSOCIATION OF CS₂ MOLECULE UNDER ELECTRON IMPACT

M. MILETIĆ, M. VELJKOVIĆ and K. F. ZMBOV

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

The investigation of the CS₂ molecule is of interest in connection with better understanding of processes of atmosphere pollution and application of this molecule in chemical lasers. In the present work the interaction of the CS₂ molecule with an electron beam of well defined energy was investigated. Thresholds of various fragmentation and ionization processes were measured and appearance potentials of CS₂⁺, CS⁺, C⁺ and S⁺ ions were determined. The fine structure of the ionization efficiency curves has been studied from which the energies of several excitation processes have been determined.

II-5. GALVANOMAGNETIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF PYRO-CARBON WITH LOW SILICON CONTENT

S. DIMITRIJEVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

The influence of the presence of a low silicon concentration on galvanomagnetic and magnetic properties of the pyrocarbon deposited at medium temperatures has been investigated. The Hall effect, electrical resistivity and magnetoresistance have been measured over the temperature range 4.3–300 K, and the diamagnetic susceptibility and its anisotropy have been measured from 77 to 300 K. The ample experimental evidence indicates that the presence of silicon lifts somewhat the Fermi level, which is probably a consequence of an amelioration of the structural properties of the pyrocarbon.

II-6. STUDY OF PROPERTIES OF PYROLYTIC CARBONS

Č. SUŽNJEVIĆ, Z. LAUŠEVIĆ, S. DIMITRIJEVIĆ and S. MARINKOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

Properties of pyrolytic carbons deposited at various temperatures in the range 1200–2150°C and the influence of low silicon concentrations have been investigated. The proposed interpretation of the properties of the medium-temperature pyrocarbon assumes that it contains a significant amount of an amorphous material, which is not present in the high-temperature pyrocarbon. If the deposition is performed at medium temperatures, in the presence of silicon, the resulting pyrocarbon with 0.1–0.2% Si does not contain the amorphous material.

II-7. POROUS STRUCTURE CHANGES OF A CATALYST FOR LOW-TEMPERATURE CONVERSION OF CO IN PROCESS CONDITIONS

N. JOVANOVIĆ and Ž. JOVANOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Using the methods of sorption-structural analysis and Hg-porosimetry the porous structure of several commercial catalysts for low-temperature conversion of CO have been investigated. The catalyst samples have been analyzed before

activation, after activation in process conditions, and thermally deactivated in an industrial reactor. It has been concluded that processes taking place during catalyst activation brought to insignificant changes of the porous structure. Preheating of catalysts above the temperature of 773 K in process conditions caused phase changes of catalysts as well as the sintering of catalyst grains. It decreased the catalyst surface area for more than 50% and created the greater part of macro pores, decreasing the mechanical strength of the catalysts.

II-8. INFLUENCE OF PREPARATION ON THE TEXTURE AND STRUCTURE OF THE NiO—Al₂O₃ SYSTEM

P. PUTANOV and E. KIŠ

Faculty of Technology, Novi Sad University

The influence of preparation on the texture and structure of the NiO—Al₂O₃ system was examined. The samples were prepared by coprecipitation, mechanical mixing and impregnation, with 5, 10, and 20 wt. % of nickel. The samples were subjected to thermal treatment at 400, 700 and 1100°C in an air atmosphere in the course of 6 hours. The total pore volume has been determined by the pyknometric method; the pore radii distribution by a mercury porosimeter and the specific surface area by the method of dynamic low temperature nitrogen adsorption. The structure of samples has been determined by X-ray diffraction.

II-9. CHANGES OF Co—Ni—Mo CATALYST PROPERTIES DURING THE HYDROREFINING OF OIL PETROLEUM FRACTIONS

E. ČAVČIĆ, O. SELAKOVIĆ and M. JOVANOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The commercial type of Co—Ni—Mo catalyst after its use in the hydrorefining process of oil by petroleum fractions at different process conditions has been investigated. Using X-ray structural analysis, DT analysis and IR spectroscopy, the changes in catalyst structure have been analyzed and correlated with process parameters and characteristics of a hydrorefined charge. Based on the obtained results, the possible reasons of catalyst deactivation in the process mentioned above, have been discussed.

II-10. THERMOSTABILITY OF "IGNITION" TYPE OF VANADIUM CATALYST FOR SULPHUR DIOXIDE OXIDATION

P. PUTANOV, D. SMILJANIĆ, G. VALČIĆ, M. DOJČINOVIĆ and B. ĐUKANOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Technology, Novi Sad University

In order to elucidate the mechanism of thermal degradation, the changes in phase composition, porous structure, surface area, ignition temperature and catalytic activity of two commercial "ignition" types of catalyst for SO₂ oxidation are investigated under various simulated working conditions of temperature and gas phase composition. The results are compared with the changes of above mentioned characteristics, caused by exploitation under real process conditions.

II-11. THE PHENOMENOLOGICAL DESCRIPTION OF NMR LINE NARROWING CAUSED BY MOLECULAR MOTION

S. MACURA, N. JURANIĆ and D. VUČELIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

For the description of the NMR line narrowing caused by molecular motion, a new equation is suggested in the following form:

$$\ln \frac{A-W}{W-B} = -\frac{E_a}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + k$$

where A is the line width in the rigid lattice, W — the line width in the motion narrowing region, B — the totally reduced line width, E_a — activation energy, ΔS — entropy of activation, R — gas constant, T — absolute temperature and k — a parameter depending on the NMR sensitivity. On the basis of line width or T_2 relaxation time measurement, by applying the above equation, it is possible to determine E_a and ΔS for the line narrowing process. The application of this equation was demonstrated on the $\text{H}_2\text{O}/^{13}\text{X}$ system in which the motional parameters were earlier determined on the basis of T_1 and T_2 measurements. The calculated values are in agreement within 10%, which is quite satisfactory in view of the complexity of the system.

II-12. ROTATIONAL ANALYSIS OF BANDS OF THE B—A TRANSITION OF $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$

LJ. ČONKIĆ, J. JANJIĆ and D. S. PEŠIĆ

Institute of Physics, Novi Sad, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade — Vinča

The emission of (B—A) violet-degrading bands of the $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ion from a hollow-cathode discharge tube, have been photographed at high resolution in the region between 4200—3700 Å. Rotational analysis of the 0—0, 0—1, and 1—0 bands has been performed and the molecular constants are calculated for the states $\text{B}^2\Sigma^+$ and $\text{A}^2\Pi$ involved in these transitions.

II-13. COMPARISON OF INFRARED AND RAMAN FREQUENCIES OF SIMPLE LIQUIDS

S. R. STOJKOVIĆ and S. V. RIBNIKAR

Faculty of Science, Belgrade University

Data on vibrational frequencies of liquids, found in literature, are often significantly different, particularly when i. r. and Raman spectra of the same transitions are compared. In order to establish the reality of such effects, frequency measurements of a number of band maxima in both spectra, with carefully calibrated frequency scales, were undertaken. Positions of band maxima in liquid CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_6H_6 , and CS_2 were determined. Real differences, ranging from 2 to 3 cm^{-2} , were found with the band ν_3 of CCl_4 and the ν_2 and ν_1 bands of CS_2 . In the first case the difference is ascribed to a superposition of the regular liquid bands with free-rotation bands, which differ in their intensities in the two spectra. The differences in CS_2 bands originate from the considerably differing band-widths in i. r. and Raman. In cases where broad (forbidden) bands appear, the incompletely resolved isotopic and hot bands produce a shift of the band maxima.

II-14. INVESTIGATION OF EQUILIBRIUM IN THE SOLUTIONS OF CARBAMATES OF ALIPHATIC AMINES IN UNDISSOCIATED SOLVENTS

U. MIOČ and S. V. RIBNIKAR

Faculty of Science, Belgrade University

IR spectra of carbamates point to a rather complex equilibrium in the solutions of undissociated solvents. Based on the data from IR spectra, a mechanism of the reaction of primary and secondary aliphatic amines with carbon dioxide in non-ionized solvents is proposed. From the analysis of the kinetic and thermodynamic quantities of the system, it was established that in the solutions a number of consecutive reversible reactions are taking place. At room temperature the reaction proceeds spontaneously to the formation of compounds denoted as monomers. At higher concentrations or lower temperatures the existence of dimeric structures was established.

II-15. CALCULATION OF THE ELEMENTARY SEPARATION FACTORS IN THE CARBON DIOXIDE — CARBAMATE $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ EXCHANGE

U. MIOČ and S. V. RIBNIKAR

Faculty of Science, Belgrade University

The influence of a complex equilibrium in the solutions of carbamates in undissociated solvents on the carbon isotope exchange and possibilities of its application for isotope separation was discussed. Conditions are suggested for an optimum separation regime. Values were estimated of the elementary separation factors in the carbon dioxide-carbamate exchange for $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, starting from spectroscopic data from recorded IR spectra. With propyl and diethyl amines the largest factors are expected for the ion pair, with values of 1.009 and 1.007, respectively. The dimer should show the smallest factors of the order of 1.0005.

II-16. THEORETICAL INVESTIGATION OF IR AND UV SPECTRA OF N_2H_2

M. PERIĆ, R. J. BUENKER and S. D. PEYERIMHOFF

Faculty of Science, Belgrade University, and Lehrstuhl für theoretische Chemie der Universität Bonn

Investigations of the IR and UV spectra of the N_2H_2 molecule have been performed, using the *ab initio* method. The vibrational frequencies in the ground- and first excited (2B_g) states and the transition probabilities have been calculated. On the basis of these data the experimental spectra are interpreted and a new assignment of some bands is suggested.

II-17. *AB INITIO* CALCULATION OF VIBRATIONAL ENERGIES OF TRIATOMIC MOLECULES

M. PERIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

A method for *ab initio* calculation of the vibrational energies in triatomic molecules is developed and applied to the HCN molecule. The anharmonic terms in the development of the potential energy are considered, too.

II-18. THE RADIATION CHEMISTRY OF CYANAMIDE. IDENTIFICATION OF SOME RADIOLYTIC PRODUCTS

S. JOVANOVIĆ, Z. DRAGANIĆ and I. G. DRAGANIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade – Vinča

Radiation chemistry of aqueous solutions of simple nitriles points on the possibility of abiotic formation of molecules, of interest for chemical evolution of the prebiological world. In this work we have identified the products formed by gamma radiation in aqueous solutions of cyanamide. The separations were performed by gas chromatography and preparative paper chromatography. For identifications, the amino acid analysis and the spectroscopy (UV, fluorescence, IR and NMR) were used. The results obtained support previous findings on various nitriles and cyanides, which show that the ionizing radiations could be an important source of energy for the chemical evolution processes in aqueous medium.

II-19. RADIATION CHEMISTRY OF CYANIDES: OLIGOMERS OF PEPTIDIC NATURE

V. NIKETIĆ, Z. DRAGANIĆ and I. G. DRAGANIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade - Vinča

Irradiation of diluted aqueous solutions of cyanides with γ -rays from a ^{60}Co source yielded oligomeric peptidic material. A method was developed for isolation and purification of these substances utilizing ion exchange chromatography, preparative paper chromatography and electrophoresis. Fractions were characterized by the methods of peptide chemistry: molecular weight determination, amino acid contents, N-terminal amino acid identification and digestion with proteolytic enzymes. The results support the hypothesis on the role of ionizing radiation as a source of energy in the early stages of chemical evolution.

II-20. POLYCOMPONENT TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS

T. J. JANJIĆ, E. B. MILOSAVLJEVIĆ and M. K. SRDANOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade

Continuing our investigations of two-phase buffers, in the present work we describe, for the first time, polycomponent two-phase buffer systems that have considerable buffer capacity in a wider pH-range. In both investigated polycomponent buffers the solvent system *n*-octanol/water was used. The first buffer was made of the following molecular acids: propionic, *n*-caproic and capric. When volumes of the phases were equal the buffer capacity (β) was greater than $0.19 C_{\text{tot}}^{\text{app}}$ in the pH-range from 4.25 to 9.25. The second investigated buffer contained the following molecular bases: propylamine, *n*-hexylamine and *n*-octylamine ($\beta > 0.19 C_{\text{tot}}$, when $\text{pH} > 6.90$). On the basis of our investigations we concluded that: 1. By using several acids (bases) polycomponent two-phase buffers for wide pH-range can be prepared; 2. acids (bases) used do not have to be appreciably soluble in water, and 3. acids (bases) used need not to have different acid (base) dissociation constants as long as their partition coefficients are considerably different.

II-21. SOLUBILITY OF CHOLESTEROL ESTERS IN SOME ORGANIC SOLVENTS

D. M. PETROVIĆ-ĐAKOV

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The solubility of cholesterol acetate, laurate, miristate, palmitate and stearate in benzene, cyclohexane and their mixtures, as well as in toluene, methyl cyclohexane, *n*-hexane, isooctane, dioxane, carbon tetrachloride, dichloroethane in the temperature range 10–60°C has been determined. The solubility maximum of all the examined esters in benzene-cyclohexane mixtures was observed. The solubility parameters are calculated showing a small, but constant decrease as the number of $-\text{CH}_2$ groups in the acid part of the molecule increases. Cholesterol fatty acid esters are more soluble than the corresponding ergosterol esters.

II-22. SEPARATION OF MYCOTOXINS BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

D. MIŠKOVIĆ and N. PERIŠIĆ-JANJIĆ

Faculty of Science, Novi Sad University

Alphatoxins B₂, B₂, G₂, G₂, zeralenone, zeralenol, ochratoxins A, B and C were separated by thin-layer chromatography on starch and cellulose powders. For the separation, the following solvents were used: benzene, xylene and the mixture of solvents: benzene – toluene – cyclohexane – ethanol (3 : 3 : 5 : 0.1).

II-23. EQUILIBRIA IN THE SYSTEM OF 1,3,5-TRIHYDROXYBENZENE CONCENTRATED SULPHURIC ACID

D. JOVANOVIĆ, D. VESELINOVIĆ and D. MARKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

Investigations were performed in 70%, 80% and 90% sulphuric acid by recording UV, ¹H-NMR and IR spectra, as well as by gravimetric analysis of the observed system. In 96% acid O-protonation followed by sulphonation in an aromatic ring occurs at the first stage. Further sulphonation occurs at the second stage. Existence of a monosulphonated product has been confirmed.

II-24. COMPLEX EQUILIBRATION KINETICS IN THE SYSTEM Al₂O₃ – MINERAL ACIDS

L. MIHOVILOVIĆ and S. VELJKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

The distribution of reactants, H⁺ and Al⁺³ ions, in the system Al₂O₃ – mineral acids (HCl, H₂SO₄, HNO₃) was investigated at different reaction conditions: prehydration of the oxide, the prolonged equilibration, the presence of inorganic salts, etc. The equilibration rate could be characterized by the degree of the reversible distribution of reactants in two phases. The evaluation of that degree was based on the stoichiometric relations of reactants, on defined active Al-(OH)_n

groups and on the final complex on Al_2O_3 surface, and related equilibrium constants. A complex reaction mechanism was envisaged. Data on the equilibration rate indicate that the transient kinetic step is dominating both the initial interaction of the oxide with acids and the prolonged equilibration. The importance of transients in this process and in heterogeneous kinetics was discussed.

II-25. NEW PHASE FORMATION BY REACTIVE DIFFUSION IN THE SYSTEM Ni—P

V. PEJOVIĆ-ALIMPIĆ, Lj. RADONJIĆ and M. JANČIĆ

IRI-EI, Zemun Polje, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

New phase formation was studied in the Ni—P system by diffusion treatment of samples at different temperatures and times. Mechanism of new phase formation in the Ni—P system was determined by investigations by optical microscopy, X-ray diffraction and electron micro-probe. The range of stability and mechanism of transformation of new phases was determined.

II-26. STUDY OF THE MECHANISMS OF NUCLEATION Ni—P ON ALUMINIUM BY ELECTRON MICROSCOPE

N. BACKOVIĆ, M. JANČIĆ and LJ. RADONJIĆ

Faculty of Electrical Engineering and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The mechanisms of nucleation process of Ni—P coat on prepared substrate, as well as the growth of the nucleus to the formation of a continuous layer was investigated by means of JOEL JMS—V 3 scanning electron microscope and PHILLIPS 300 G transmission electron microscope. The investigations performed have shown that the deposition of a Ni—P coat on aluminium starts by nucleation primarily at the grain boundaries and at the defects present in crystals. The shape of the deposited nuclei is semispherical and their linking creates the continuous layer of the coat.

II-27. COMPARATIVE INVESTIGATION OF THE KINETICS OF CEMENT HARDENING

R. KRSTULOVIĆ, T. FERIĆ and P. KROLO

Faculty of Chemical Technology, Split University

A study is presented of the hydration process and cement hardening by means of calorimetric and electro-chemical methods. Evolution of the hydration and hardening processes is investigated in order to obtain informations of the influences of the various additions on the kinetics and mechanism of the process. An electro-chemical method for the investigation of the cement hardening process is presented, consisting in pH determinations in the paste. The most convenient indicator electrodes and working conditions are demonstrated. The hydration process was followed as well by studying the kinetics of the released heat by means of the Dewar flask method. Results indicate that the calorimetric method is very convenient when investigating the kinetics and mechanism of the progressive cement hardening process. Mathematical analysis of the hydration process is compatible with the experiments. Different methods were compared and evaluated.

II-23. DETERMINATION OF POZZOLAN IN THE MIXTURE WITH PORTLAND CEMENT

S. ISAKOVSKI, B. ŽIVANOVIĆ and J. GAŠPAR

Faculty of Technology, Novi Sad University

The quality and/or the activity of tuff can be determined according to the Yugoslav standard JUS B.C1.018. The tuff which fulfils the requirements of the standard mentioned above can be used as an additive to Portland cement. In this paper we proved the tuff activity by additional X-ray investigations: we found calcium silicate hydrate from the tobermorite group in the hydrated Portland cement with 20% of tuff. The mentioned calcium silicate hydrate is formed by the reaction between calcium hydroxide (formed by hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), and amorphous silica from tuff. The calcium silicate hydrate, formed in this way after the crystallisation process, solidifies in the homogenous material.

II-29. THE PHOTOCHEMICAL AND SPECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE TRANSFORMATION REACTIONS OF A MODEL-COMPOUND FOR THE FLAVYLIUM CHROMOPHORIC SYSTEM

S. RISTIĆ, J. BARANAC, N. VUKELIĆ and D. SPIRIDONOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade

As a model-compound for the flavylum chromophore system the 7,4'-dihydroxy-flavylum perchlorate was chosen because of the special importance of the position substituted for the general reactivity of the whole system. But this reactivity reveals its particular character as well as in some transformation reactions in a special spectrochemical behaviour of a delocalized π -electronic system, if the conditions for these reactions approximate these in the natural sites of the basic flavylum salts (and anthocyanols). In this communication, the photochemical processes of the model compound were followed not only by the spectroabsorptometric method in various media and pH-regions in order to find out and define better its stability, but also to acquire better knowledge and insight of the reactions studied.

II-30. THE ADSORPTION OF NH_3 ON REAL SURFACES OF $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

S. VELJKOVIĆ and R. ŠIBALIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

The interaction of NH_3 gas with Lewis (and Brønsted) acid sites on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was studied. The adsorption was reduced by traces of Na^+ ions in the oxide, while the addition of small quantities of salts — Lewis acids (ZnCl_2 , FeCl_3 , etc.) — increased the activity of the whole system. Kinetic data (adsorption rates and isotherms) point to the presence of the lateral interaction of adsorbed (mainly physisorbed) molecules. Data were analyzed by using the method of Ross and Olivier and the corresponding adsorption parameters were determined. Some forms of appropriate active sites were discussed.

II-31. LOW-ENERGY ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF THE SURFACE STRUCTURES OF ADSORBED AMINO ACID MONOLAYERS AND ORDERED FILMS DEPOSITED ON COPPER CRYSTAL SURFACES

LJ. D. ATANASOSKA, J. C. BUCHHOLZ and G. A. SOMORJAI

Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California

Monolayer structures and ordered multilayer films of several amino acids on single-crystal substrates were studied using low-energy electron diffraction. At monolayer coverage, ordered layers of glycine, alanine, D- and L-tryptophan were observed on both Cu(100) and Cu(111). With increasing film thickness, ordered multilayer structures of the tryptophans were also seen on both substrates. The monolayer structures are considered in terms of molecular size and packing. The optically isomeric D- and L-tryptophans yielded surface structures which were related by mirror inversion. Ordered multilayer films, apparently unlike the bulk crystals, were obtained only for tryptophan. Electron beam damage was serious for both glycine and alanine multilayer films while tryptophan films remained unaffected in agreement with previously observed stabilization by conjugated electron systems.

II-32. INVESTIGATION OF ADSORPTION DECOLORATION OF SPINDLE OIL-LIGHT DISTILLATE BY MEANS OF TUFF APPLYING THE CONTACT PROCESS

A. Š. TOLIĆ, M. B. VOJINOVIĆ, S. V. ISAKOVSKI, V. D. GANIĆ, A. M. CINGARA and J. GHE. GAŠPAR

Faculty of Technology and Faculty of Science, Novi Sad University

Experimental results of the process of decoloration of the spindle oil — light distillate by the application of natural material, pozzolanic cement (tuff) were described. Tuff as the material for decoloration was up to now not used for oil decoloration. On the basis of the obtained results it was established that tuff had good adsorption characteristics and that it could be used as material for oil decoloration. Tuff decreases the acid number N_B . By the method of complete factor experiment, the mathematical description of the process of decoloration was obtained. The orthogonal matrix of the complete factor experiment was used for the calculation of the coefficient of linear regression equation, suitable for theoretical determination of optimal parameters of the process of decoloration.

II-33. LOW TEMPERATURE NMR SPECTRA OF ADSORBED WATER

S. MACURA, N. JURANIĆ and D. VUČELIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

Low temperature NMR spectra at 120–300 K of adsorbed water on zeolites NaA and NaX were recorded. A fine structure caused by dipolar splitting was noticed. Spectra are composed of a narrow line, a doublet and a triplet on the same resonance frequency, on the basis of which three phases of adsorbed water were identified: a relatively mobile (the narrow spectral line) originating from the molecules in the "polylayer", and two strongly bound phases from which the doublet corresponds to the β -cage and the triplet to the α -cage. In the β -cage, the molecules are relatively isolated, while in the α -cage H_3O^+ groups are noticed, indicating a possible pentagonal dodecahedral arrangement of molecules.

II-34. THE EFFECT OF MOLECULAR PARAMETERS OF THE SORBATE ON THE BET SORPTION ISOTHERM

B. K. ADNAĐEVIĆ and D. B. ARANĐELOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The effect of the molecular parameters of the sorbate (dipole moment, polarizability, effective size, topology) on the difference between experimentally found sorption isotherms and the theoretical BET sorption isotherm was analyzed. A correspondence between BET sorption isotherm divergence and a particular combination of molecular parameters was established. On the basis of these results, a correction of BET sorption isotherm was carried out.

II-35. A METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE SPECIFIC VOLUME AND SURFACE OF ZEOLITES: Na-A DEHYDRATED ZEOLITE

B. ADNAĐEVIĆ and R. DIMITRIJEVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Mining and Geology, Belgrade University

A model according to which it is possible to calculate the specific volume and surface of zeolites is suggested. The model was tested on a dehydrated Na-A zeolite and the obtained results compared with experimentally determined specific volume and surface of Na-A zeolite. Because of the very good agreement, the proposed model may be considered as being more objective than the existing ones.

II-36. THE INVESTIGATION OF THE COMPLEXITY OF INTERACTION IN THE INTERPHASE BY THE METHOD OF THERMAL DESORPTION

V. DONĐUR and D. VUČELIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The complexity of interaction in the interphase was followed by the method of thermal desorption. The processes of water desorption from synthetic zeolites have shown to be particularly complex, with various types of bonds, the presence of which is demonstrated by the existence of several desorption peaks. Thermochemical and kinetic characteristics of each individual process were studied. The dependence of the energy and enthalpy of activation of each individual process on the corresponding degree of coverage was established. From these results it follows that the energetic heterogeneity of the interaction is demonstrated by: 1) the existence of more desorption peaks with significantly different desorption enthalpies; and by 2) the existence of dispersion of the energy of activation within each individual process. On the basis of the results obtained, a modification of the generally accepted thermodesorption equation is proposed.

II-37. INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF COLLOIDAL SILICA I. ADSORPTION OF ALKALI AND ALKALINE EARTH CATIONS

YU. G. FROLOV, S. K. MILONJIĆ and V. L. RAZIN

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade and The Mendeleev Institute of Chemical Technology, Moscow, USSR

The adsorption of alkali (Li^+ , Na^+ , K^+ and Cs^+) and alkaline-earth (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) metals on colloidal silica was investigated by potentiometric titrations. Degree of adsorption of examined cations is increased with increasing of the pH of solution. It was found that the reversibility of adsorption process was held, when pH of solution was below 8. Above this value, the adsorption process is not reversible any more, which is explained by the presence of orthosilicic acid. It was found also that the change in adsorption order of the investigated ions was determined by the change in the corresponding activity coefficients in aqueous media. Adsorption isotherms obtained are of the Langmuir type.

II-38. WATER AND OH-GROUPS IN INCLUSION COMPLEXES OF ZEOLITES A

N. PETRANOVIĆ, U. MIOČ and S. BOJOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

In the inclusion process of molten salts, water in channels and cages of zeolites is being replaced by salt molecules. However, a certain amount of water remains in zeolite cavities which is evident from DTA and TGA data as well as IR spectra. In IR spectra of inclusion complexes of zeolites it is evident that, besides the water band in the region of 3400 cm^{-2} , two new weak bands appear in the region of OH stretching vibration at 3695 and 3615 cm^{-2} . The behaviour of water bands at elevated temperatures has been studied as well as during rehydration.

II-39. AMINE DECOMPOSITION ON 3A ZEOLITE SURFACE

U. MIOČ, N. PETRANOVIĆ and J. MUKAETOVSKI

Faculty of Science, Belgrade University

Catalytic effects on zeolites is a characteristic of X and Y structures, so that catalytic decomposition of amines on A zeolite surface is a new phenomenon. Ethyl amine is decomposed on the 3A zeolite surface, at room temperature, into ethylene and ammonia. Products identification and quantitative process consideration have been studied by infrared spectroscopy. Conditions of products desorption and separation have been determined.

II-40. FLOCCULATING ABILITY OF IONENES

M. JANIĆ and V. VANĐEL

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The effectiveness of flocculation of ionene — type (cationic) polyelectrolytes in dilute aqueous clay suspensions and waste slurry from the sugar production has been studied as a function of structure and charge density of these polymers.

III. ELECTROCHEMISTRY

III-1. TIME DEPENDENCE OF THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF THE SORBENT-SORBATE BOUNDARY LAYER

N. JURANIĆ, D. VUČELIĆ and D. KARAULIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

In a specifically constructed apparatus, a synchronous measurement of the electric conductivity, weight and temperature of the sorbate during and after sorption was made possible. A high specific conductivity of the boundary layer at the beginning of sorption was noticed. For lower degrees of coverage, this high specific conductivity reaches equilibrium very fast, while for higher degrees of coverage equilibrium is reached only after extended periods of time. On the basis of the results obtained, it was concluded that the electric conductivity of good sorbents is a function not only of the degree of coverage (σ) and temperature¹, but also depends on the length of time since the beginning of sorption (t), namely $\sigma=f(\theta, T, t)$. The behaviour of the system is also discussed.

III-2. THE ELECTRIC CONDUCTIVITY DEPENDENCE OF ZEOLITES WITH BIVALENT CATIONS ON THE DEGREE OF ION EXCHANGE

B. JANKOVIĆ and D. VUČELIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade

The electric conductivity of NaCaA, NaZnA and NaCuA zeolites with a low degree of ion exchange (above 25%) was investigated in the temperature interval 0–450°C. It was found that for zeolites with a low degree of ion exchange the conductivity curves have a breaking point; the conductivity was found to be lower than that of NaA zeolite and increases with the increasing atomic number of the corresponding element. The samples with a high degree of ionic exchange are behaving irregularly.

III-3. ELECTRIC CONDUCTIVITY OF SINTERED SYNTHETIC ZEOLITES

M. V. ŠUŠIĆ, N. A. PETRANOVIĆ, M. M. RISTIĆ and V. J. PETROVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, The Multidisciplinary Centre of Belgrade University, and Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade

In the realization of an investigation program referring to synthetic zeolites as solid ionic conductors, the effect of sintering process on electric conductivity was examined. Sintering was carried out at the temperature of 700–900°C, during 30–120 minutes. It has been shown that the conductivity changes, i. e. that it

decreases at lower and increases at higher temperatures compared to non-sintered samples. The increase in the activation energy of electric conductivity after sintering is evident. The possibility of modification of the conductivity of sintered samples by a treatment in molten salts has been shown, as well. The correlation between microstructure of pressed and sintered samples and electric conductivity has been done.

III-4. ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SOME SYNTHETIC ZEOLITES

M. V. ŠUŠIĆ and N. A. PETRANOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade

Electrochemical behaviour of some modified zeolites, as solid ionic conductors, at different temperatures have been studied. It was found that they are solid electrolytes. Namely, chronoamperograms, chronopotentiograms, cyclic voltammograms and other responses to current and voltage supply correspond to those characteristic of electrolyte solutions. From the shapes of these curves, the processes on electrodes, i. e., anodic and cathodic processes on working, inert Pt electrode and electroactive Ag electrode have been analyzed. Investigations of sodium, lead and cadmium zeolite complexes have been done, and so besides common characteristics, characteristics depending on counter ion properties have been pointed out as well.

III-5. THE INFLUENCE OF WATER CONTENT ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF AlBr_3 — ETHYLBENZENE SYSTEM

M. V. ŠUŠIĆ and S. V. MENTUS

Faculty of Science, Belgrade University

Solution of AlBr_3 in ethylbenzene can be used as a bath for electrochemical deposition of aluminium on other metals. The influence of the water content on conductometric behaviour of this system for three AlBr_3 molar fractions in total miscibility range: 0.40, 0.44 and 0.47 was obtained. Increase of water content causes the increase of specific electrical conductivity, having the maximum at 0.3–0.4% (weight) of water, after which the conductivity abruptly decreases. The mechanism which caused such a shape of the electrical conductivity curve was discussed.

III-6. THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF WATER IN PROPYLENE CARBONATE SOLUTIONS

R. T. ATANASOSKI*, H. H. LAW and C. W. TOBIAS

Department of Chemical Engineering and MMRD, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, California, USA

The knowledge of the presence of water in nonaqueous solutions is essential in order to enable meaningful conclusions about the reactions in such media. A cyclic voltammetry has been used for both qualitative and quantitative detection of water in KPF_6 and KAlCl_4 solutions in propylene carbonate. The results obtained together with the chronopotentiograms in the same solution have been interpreted in terms of the reactions of alkali metals in the solvent.

* Permanent Address: Institute of Electrochemistry ICTM, Karnegijeva 4, Beograd, Yugoslavia.

III-7. THE ELECTRICAL CAPACITY OF CAPACITOR BASED ON KAg_4J_5

M. V. ŠUŠIĆ and S. V. MENTUS

Faculty of Science, Belgrade University

The temperature dependence of the capacity of a capacitor composed of a KAg_4J_5 layer between silver plates was studied for different layer thicknesses: 0.13, 0.29 and 0.48 cm. The capacity increases exponentially with the temperature increase, from which the conclusion follows that it is caused by a space electricity shift, namely Ag^+ ions. Increase of the KAg_4J_5 layer thickness causes approximately a linear decrease of capacity. The influence of both the dielectric layer thickness and the number of space electricity carriers for capacitors of this type was examined.

III-8. THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN SALT SYSTEMS $\text{HgBr}_2\text{—BiBr}_3$ and $\text{BiBr}_3\text{—CdBr}_2$

S. V. MENTUS and M. V. ŠUŠIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

The specific electric conductivity of molten binaries $\text{HgBr}_2\text{—BiBr}_3$ and $\text{BiBr}_3\text{—CdBr}_2$ was investigated in temperature ranges 250—500°C and 450—600°C respectively, for various molar ratios. The values of conductivity and the temperature coefficient of conductivity of systems approach those of one pure component when its molar fraction increases. The isotherms of specific conductivity of the $\text{HgBr}_2\text{—BiBr}_3$ system show negative deviations from additivity in the HgBr_2 -rich composition range, and positive ones in the BiBr_3 -rich composition range. In the $\text{BiBr}_3\text{—CdBr}_2$ system the positive deviations from additivity are encountered throughout the whole composition range investigated. An increase in temperature improves the additivity in both systems.

III-9. CAPACITY OF THE DOUBLE LAYER OF MERCURY IN THE PRESENCE OF AQUEOUS ETHYLENEDITHIOLDIACETIC ACID SOLUTION

D. SUŽNJEVIĆ, M. V. ŠUŠIĆ and M. ERCEG

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The changes in the double layer capacity of mercury in the aqueous solution of 1 M KCl, KNO_3 and KF in the presence of the ethylenedithioldiacetic acid show adsorption in the system investigated. The tensammetric waves were noticed by alternating current polarography. From the results obtained the adsorption isotherms were constructed and a maximum coverage of the electrode surface was obtained.

III-10. WEIBULL DISTRIBUTION IN THE ANALYSIS OF CHRONO-POTENTIOTRAGRAMS

S. ANIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

The Weibull distribution $W(t) = 1 - \exp(-bt^n)$, where t time is coordinate, and b and n are experimentally determined constants, has been applied to the time distribution of concentration of electroactive species in a double electric layer.

III-11. ANALYSIS OF CHRONOPOTENTIOTRAGRAMS OF Cd(II) AND Pb(II) IN LiNO₃—KNO₃ EUTECTICS IN THE PRESENCE OF COMPLEXONE BY APPLYING WEIBULL DISTRIBUTION

S. ANIĆ and M. V. ŠUŠIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

Chronopotentiograms of Cd(NO₃)₂ and Pb(NO₃)₂ in LiNO₃—KNO₃ eutectics in the presence of a complexone have been analyzed by using the Weibull distribution. The obtained results are correlated with those obtained by applying the Sand — Delahay equation.

III-12. POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF THE SYSTEM SULPHURIC ACID-HYDROQUINONE-OXY IONS

D. VESELINOVIĆ, D. MARKOVIĆ and N. VUKELIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

The system H₂SO₄—H₂Q-oxy-ions at different sulphuric acid concentrations, from 5 to 96%, was investigated polarographically. It has been found that two polarographically active species depending on the concentration range, appear in the solution, due to a transformation of the nitrate ion. Presence of other oxy-ions in the system, such as permanganates, iodates or dichromates variously influence the obtained polarographic waves, thus enabling qualitative determination of iodates and even quantitative determination of permanganates.

III-13. INVESTIGATION OF THIOGLYCOLIC ACID REDOX SYSTEM BY CYCLIC VOLTAMMETRY AND CHRONOAMPEROMETRY

A. TOŠIĆ, B. SUŽNJEVIĆ and M. V. ŠUŠIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

Cyclic voltammetry was applied in the study of thioglycolic acid redox system with the use of stationary Hg-electrode. Two or three cathodic peaks, depending on pH, were obtained. These peaks have corresponding anodic ones. The analysis of the peaks with thioglycolic acid alone and in the presence of Hg(II) ions was performed. At fixed values of initial and final potentials, the *i*—*t* curves were recorded by the double pulse chronoamperometry and the results obtained were discussed according to the Cottrell equation.

III-14. INVESTIGATION OF THE THIOGLYCOLIC ACID BEHAVIOUR BY ALTERNATING CURRENT POLAROGRAPHY AT THE DME

M. ERCEG, D. SUŽNJEVIĆ and M. V. ŠUŠIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Institute of Chemistry Technology and Metallurgy Belgrade

The phase-selective alternating current polarography (a. c. polarography) for the electrode kinetic parameters evolution in the redox system with thioglycolic acid and D. M. E. was applied. This system shows a rather complicated electrochemical behaviour with diffusion and adsorption characteristics of the electrode process inhibited also by the insoluble compound formed between Hg(II) and thioglycolic acid.

III-15. CATALYTIC EFFECTS OF TIN ADATOMS ON THE OXIDATION OF FORMIC ACID ON PLATINUM, RHODIUM AND PALLADIUM ELECTRODES

R. ADŽIĆ, A. TRIPKOVIĆ, M. SPASOJEVIĆ and A. DESPIĆ

Institute of Electrochemistry, ICTM, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The adatoms of tin, formed by underpotential deposition, have been found to cause a profound influence on catalytic properties of platinum, rhodium, and palladium electrodes in oxidation of formic acid. The linear sweep voltammetry has been used to determine the coverage of tin adatoms and to compare the catalytic activity of partially covered and "clean" electrode surfaces. The origin of catalytic effects has been analyzed in terms of a suppression of adsorbed hydrogen by tin adatoms, "third body" effect and enhanced oxidation of formic acid by coadsorbed oxygen. A comparison with the results obtained with Pt/Sn_{ad} catalysts prepared in several other ways have been made and differences discussed.

III-16. OXIDATION OF FORMATES ON PLATINUM IN NEUTRAL AND ALKALINE ELECTROLYTE AND THE EFFECTS OF ADSORBED SPECIES

R. ADŽIĆ, M. HOFMAN, D. DRAŽIĆ and A. DESPIĆ

Institute of Electrochemistry, ICTM, Center for Multidisciplinary Studies, Faculty of Mechanical Engineering and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The adsorption of species obtained from lead, bismuth and thallium cations in neutral and alkaline electrolytes on a platinum electrode has been investigated. It was found that these species suppress a hydrogen adsorption on platinum. On such electrodes the oxidation of formates has been measured as a function of pH of the electrolyte. A comparison with the results with a "clean" platinum surface has been made. Large catalytic effects have been obtained in the pH range 0 to 4. With higher values of pH somewhat smaller effects have been found. In a neutral electrolyte a much higher activity than in acid or alkaline has been found for oxidation of formates on the platinum electrode. This has not been observed so far. The explanation requires a different reaction mechanism in neutral electrolyte. Catalytic effects of adsorbed species have been explained, as in the case of acid electrolyte, by a suppression of hydrogen adsorption i. e., elimination of reaction which forms the main poisoning species. The so called "third body" effect is also operative. In the neutral electrolyte the adsorbed species, acting as a "third body", prevent adsorption of weakly bound catalytic poisons, thus catalyzing the reaction. The same explanation is valid for the alkaline electrolyte.

III-17. THE CHANGE OF OVERPOTENTIAL DURING DIFFUSION CONTROLLED GALVANOSTATIC COPPER ELECTRODEPOSITION

M. D. MAKSIMOVIĆ, K. I. POPOV, LJ. J. JOVIĆ and M. G. PAVLOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The change of overpotential during galvanostatic copper deposition at limiting diffusion current density is discussed on the basis of an approximate mathematical model. It was shown that a decrease of overpotential is due to an exponential ampli-

fication of surface irregularities in the first stage of electrolysis. The other reason is a formation of surface irregularities due to a spherical diffusion which controls the mass transport around the tips. The agreement between theoretical and experimental values is satisfactory.

III-18. SOME ASPECTS OF COPPER POWDER ELECTRODEPOSITION

K. I. POPOV, M. G. PAVLOVIĆ, M. D. MAKSIMOVIĆ and S. S. KRSTAJIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

A comparison between galvanostatically and potentiostatically electrodeposited copper powder was performed. It was shown, that under otherwise same conditions (quantity of electricity, time of deposition, electrode material, temperature, electrolyte concentration etc.), the shape of powder particles and particle grain size-distribution curves are different for powders deposited with constant current of deposition, compared with those obtained with powders deposited at constant overpotential.

III-19. COMPARATIVE TESTS ON THE CORROSION-PROTECTIVE PROPERTIES OF THE TIN-NICKEL ALLOY DEPOSITS

S. ĐORĐEVIĆ, G. DUNKIĆ and D. KRSTIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Crvena Zastava Works, Kragujevac

A bright tin-nickel alloy containing 65% of Sn can be deposited from chloride-fluoride electrolytes. The alloy is a metastable intermetallic compound. Tin-nickel deposit having a rose-purple colour, is highly resistant to tarnishing and can be used in the decorative plating field. The composition of the deposited alloy obtained from the standard bath is always around 65% of tin. The least porous deposit was obtained from the bath: Ni^{2+} 60 g/l, Sn^{2+} 20 g/l, NaF 20 g/l, NH_4HF_2 30 g/l at $\text{pH}=3.8$, temperature 60°C , current density 2 A/dm^2 and cathode agitation. The corrosion-protective properties of the alloy were investigated by means of the CASS method. The deposit of tin-nickel alloy $2 \mu\text{m}$ thick practically does not protect the base metal. The deposited alloy of the same thickness as a chromium deposit ($0.5 \mu\text{m}$) over nickel-seal deposit protects the base metal better, but the chromium deposit is twice as good as the tin-nickel alloy. The poor protective properties of the tin-nickel alloy deposits can be explained by their large porosity.

III-20. APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL METAL DEPOSITION ON ANODIZED ALUMINIUM FOR PHOTOREPRODUCTIONS AND ALUCHROMATIC ARCHITECTURAL ELEMENTS

Z. KOSTIĆ, B. PEROVIĆ and N. PAVLOVIĆ

Duro Salaj Non-Ferrous Metals Works, Niš

Beside the classic methods for making photosensitive coatings on anodized aluminium, the process of making coatings whose permeability for cations is proportional to light exposition is shown. In this way, it is possible to get long life photos and aluchromatic elements from electrolytes for electrochemical colouring of anodized aluminium.

III-21. INFLUENCE OF SODIUM, CALCIUM, MAGNESIUM AND ALUMINIUM IONS ON ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF TIN ON ANODIZED ALUMINIUM

B. PEROVIĆ and N. PAVLOVIĆ

Duro Salaj Non-Ferrous Metals Works, Niš

The influence of cations that would exist during the technological process in baths for electrochemical deposition of tin on anodized aluminium, and whose presence possibly thwarts the deposition process was shown. The inhibition of these effects by addition of certain surface active substances to electrolytes for electrochemical colouring of anodized aluminium was examined also.

III-22. QUANTIFICATION OF METAL IONS ELECTROCHEMICAL DEPOSITION ON ANODIZED ALUMINIUM

N. PAVLOVIĆ and B. PEROVIĆ

Duro Salaj Non-Ferrous Metals Works, Niš

A quantification of electrochemical deposition of silver, copper, cobalt, and tin ions on anodized aluminium was made. The quantity of electrochemically deposited metal per unit surface was determined by atomic absorption spectrophotometry. A metal concentration in the anodized layer is shown in function of time and deposition voltage. Based on the experimental results, a choice of optimal conditions was made for exploitation of electrolytes for electrochemical colouring of anodized aluminium.

III-23. THE CORROSION STABILITY OF ZINC – MERCURY ALLOYS IN ACID SOLUTIONS

G. LUKIĆ, Đ. MILOSAVĐEVIĆ and M. VOJNOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

On the basis of the anodic and cathodic Tafel relationships, standard corrosion stability tests, microscopic structure determinations and measurement of some physico-mechanical properties, the kinetics and mechanism of corrosion of zinc-mercury alloys (with up to 1% mercury) in the solution of perchloric acid and sodium perchlorate (varying pH value of solutions at constant ionic strength) have been discussed. The optimal mercury content has been established and the nature of positive effect of small content of mercury on corrosion stability of zinc has been discussed.

III-24. CORROSION OF LEAD IN ACID PERCHLORATE SOLUTIONS

M. ČEKEREVAČ, I. DOROSLOVAČKI and M. VOJNOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The dependences of the potential on the logarithm of current density have been determined for the anodic and cathodic processes on the high purity lead electrode in the solutions of perchloric acid and sodium perchlorate, varying the pH value of solutions at constant ionic strength. The mechanistic parameters of the anodic and the cathodic process have been determined and the mechanism of corrosion of lead in the studied solutions has been discussed.

III-25. CORROSION EFFECT OF CLAY MINERALS ON IRON ALLOYS

F. SZEKENYI, **M. BORBÉLY**, and ZS. SZÖKE

Faculty of Science, Novi Sad University, Department in Subotica

The corrosion effect of some clay minerals on iron alloys in following model-systems: iron alloy — clay mineral (montmorillonite, illite, kaolinite), iron alloy — sand and iron alloy — limestone, was investigated. Steel of non-specified quality (samples of gas-conducting tubes Naftagas) was investigated as the electrode in a Dennison cell containing suspensions of clay minerals in 0.01 mol/l NaCl. In the same model systems the polarization curves were run and analyzed.

IV. ANALYTICAL CHEMISTRY

IV-1. DETERMINATION OF ULTRAMICRO QUANTITIES OF OXALATE IONS BY THEIR INHIBITION EFFECT ON THE OXIDATION OF 4-AMINO-N,N-DIETHYL ANILINE SULPHATE WITH HYDROGEN PEROXIDE, CATALYZED BY Fe(III)

R. IGOV, V. VAJGAND, G. MILETIĆ and T. PECEV

Faculty of Science, Priština University, Faculty of Science, Belgrade University and Faculty of Philosophy, Niš University

Our earlier investigations showed that the oxidation of 4-amino-N,N-diethyl aniline sulphate (ANNS) in acetate buffer solution can be catalyzed by traces of Fe(III) ions, and a method based on the mentioned reaction was worked out. But oxalate ions inhibit this reaction markedly and this offered the possibility to elaborate a new method for determination of traces of oxalate ions. The optimal conditions, where the rate difference between the catalyzed and the inhibited reaction was maximal, were found to be: pH 4.0 to 4.4; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 6.4 \times 10^{-3} M$; $c(\text{ANNS}) = 1 \times 10^{-3} M$; $c(\text{Fe(III)}) = 1 \times 10^{-5} M$; acetate buffers were used. Quantities ranging from 1×10^{-7} to 1×10^{-6} g/cm² oxalate were determined by the photometric method with a relative error between 1 and 8.5%. Kinetic equations for catalyzed and inhibited reaction were found. The differential variant of the tangent method was used for the evaluation of kinetic data. The selectivity of the mentioned reaction was estimated from the effects of foreign ions on the reaction rate. A large number of various ions do not interfere.

IV-2. DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF Ni(II) BASED ON ITS INHIBITORY EFFECT ON THE OXIDATION OF THE SODIUM SALT OF 1,2-NAPHTHOQUINONE-4-SULPHONIC ACID-(2-THIOSEMI-CARBAZONE) WITH HYDROGEN PEROXIDE

R. IGOV, V. VAJGAND, T. PECEV and G. MILETIĆ

Faculty of Science, Priština University, Faculty of Science, Belgrade University and Faculty of Philosophy, Niš University

A new inhibition reaction was found and a kinetic method was developed, based on the inhibitory effect of ultramicro quantities of Ni(II) on the oxidation of the Na-salt of 1,2-napthoquinone-4-sulphonic acid-(2-thiosemicarbazone), (NHST) with hydrogen peroxide in phosphate buffer solution. Optimal conditions, under which the difference between the inhibited and non-inhibited reaction rate is maximal, were found to be the following: pH=7.5 to 7.9; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3.2 \times 10^{-1} M$; $c(\text{NHST}) = 8 \times 10^{-5} M$. Kinetic equations are derived from plots of reaction rate *vs.* concentration for inhibited and noninhibited reaction. The reaction rate was followed colorimetrically; kinetic data were calculated by the integral variant of the tangent method. The sensitivity of the above method is 2.5×10^{-8} g/cm² Ni(II). For the concentration range from 2.5×10^{-7} to 5×10^{-8} g/cm² Ni(II) relative errors amounted from 3 to 20%. A large number of foreign ions do not interfere.

IV-3. DETERMINATION OF ppb CONCENTRATIONS OF CADMIUM BY ATOMIC ABSORPTION FLAME PHOTOMETRY

R. BABIĆ, J. MIŠOVIĆ and T. AST

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

In the general case, atomic absorption flame photometry is not sufficiently sensitive for determination of cadmium in the environment, if direct aspiration from aqueous solutions is employed. The reason for this are the low concentrations (the order of ppb), which are very near or below the detection limits of most instruments. Therefore, some methods of sample pre-concentration must be employed. It is known that organic solvents increase the sensitivity of determinations in atomic absorption spectroscopy. We now report a study in which two extraction systems have been examined: 1. Sodium diethyl dithiocarbamate/methyl isobutyl ketone (NaDDC/MIBK), 2. Dithizone/methyl isobutyl ketone (DZ/MIBK). The best conditions for helatization in the NaDDC/MIBK system are in the range pH 4 to pH 6, and for extraction, between pH 6 and pH 9. For the system DZ/MIBK, the optimum pH values for both helatization and extraction lie between pH 5 and pH 6. Both systems enable determination of cadmium down to 1 $\mu\text{g/l}$. The sensitivity and reproducibility of both systems are approximately equal, but some advantage is given to the NaDDC/MIBK system because of the wider range of pH values in which optimum conditions for helatization and extraction are attained.

IV-4. THE KINETIC DETERMINATION OF MICRO AMOUNTS OF SOME ANTIBIOTICS OF THE TETRACYCLINE GROUP

M. A. SEKHETA, G. A. MILOVANOVIĆ and T. J. JANJIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

A kinetic method is proposed for the determination of micro amounts of following antibiotics of the tetracycline group: tetracycline, oxytetracycline, methacycline and dimethylchlortetracycline. The method is based on the decrease of the catalytic activity of molybdenum (VI)-ions caused by a formation of the inactive 1 : 1 complex with the substance to be determined. The oxidation of azorubin S by hydrogen peroxide in the presence of molybdenum(VI)-ions was used as indicator reaction. In order to find the optimal experimental conditions for these determinations, the kinetics of this reaction in the presence of monocomplexes of molybdenum with the mentioned antibiotics was investigated. The determinations were performed by the differential tangent method. The investigated substances were determined in concentration of 19–160 $\mu\text{g/ml}$, with a standard deviation of 6%.

IV-5. THE APPLICATION OF A DROPPING Pb-AMALGAM ELECTRODE AS INDICATOR ELECTRODE FOR POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF SOME ANIONS

O. VITOROVIĆ and M. PRNJAT

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The dropping Pb-amalgam electrode can be used successfully as an indicator electrode for determination of some anions. Investigations of CO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and IO_3^- were made using $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ as titrand. The end point of titration was detre-

mined potentiometrically with a dropping Pb- ma'gam as indicator electrode. The concentration range were for CO_3^{2-} 5×10^{-2} — 5×10^{-4} gion/l, for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 5×10^{-2} — 1×10^{-3} gion/l and for IO_3^- 5×10^{-2} — 5×10^{-3} gion/l. The results obtained were elaborated statistically and it was shown that errors are within the limits of usual potentiometric titrations.

IV-6. CATALYTIC DETERMINATION OF L-ASCORBIC ACID BY THE METHOD OF RAPID ANODIC POLARIZATION

M. N. TURČIĆ, M. S. JOVANOVIĆ and N. J. MARJANOVIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad, University, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

L-ascorbic acid was determined by a rapid anodic polarization of the platinum working electrode, in the presence of potassium iodide as catalytic substance. The determinations were conducted in 0.5 M acetate buffer solution (pH 4.63) with constant concentrations of potassium iodide. The concentrations of L-ascorbic acid in the range from 10^{-1} M to 2.4×10^{-5} M and with the rates of polarization of 20, 50 and 100 mV/s were determined. The relations of the total current, measured at the peak which corresponds to the oxidation of iodide, are the linear functions of L-ascorbic acid concentration. The slopes of these linear functions are in the average three times greater than the corresponding slopes in the case of determination of pure L-ascorbic acid.

IV-7. DETERMINATION OF ANIONIC ORGANIC ACIDS IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS BY DISPLACEMENT METHOD

M. S. JOVANOVIĆ, B. D. VUČUROVIĆ and B. P. KNEŽEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Essence of the proposed method is in transformation of dibasic organic acids into primary salts whose HA^- anions will behave like a base in an appropriate organic solvent. Adipic, malonic, maleic, tartaric, terephthalic and ethylenediamine-tetraacetic acids were investigated in acetone, methanol and dimethylformamide as solvents. Methanolic solution of H_2SO_4 , and aqueous solutions of hydrazine sulfate and KHSO_4 were used as titrants. It was shown that the determination of all these acids in solvents mentioned were possible.

IV-8. INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR QUANTITATIVE ELECTROCHEMICAL GENERATION OF HALOGENS IN NON-AQUEOUS SOLVENTS

T. PASTOR, V. VAJGAND, V. ANTONIJEVIĆ and Z. VELIČKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The possibilities for quantitative electrochemical generation of halogens in acetic acid, acetic anhydride, propionic acid, acetonitrile, dimethylformamide and dimethyl sulfoxide have been examined as well as the effect of nature and concentration of supporting electrolyte on the current efficiency. In order to develop

coulometric redox titration methods based on the generated agents, the oxidation potentials of the halides and of the titrated substances have been determined under the same experimental conditions. The formal redox potentials of the oxidizing reagents have also been measured. A special attention was paid to find out the convenient methods for detection of the end-point in determinations of small amounts of dihydroxybenzenes and mercaptans in acetic acid.

IV-9. APPLICATION OF HYDRAZINE SULPHATE AS A PRIMARY STANDARD SUBSTANCE FOR IODOMETRIC DETERMINATIONS

M. S. JOVANOVIĆ and LJ. RAJAKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

The possibility of application of hydrazine sulphate as a primary standard substance in iodometric determinations is based on the redox ability of the hydrazine part of the molecule which has a reduction number of four per mol. The performed investigations were directed towards a development of optimal conditions for hydrazinometric determinations of iodine liberated in reactions between the iodide added and either chromate, ferric, or cupric ions or lead dioxide. It was shown that the reduction of iodine by means of hydrazine takes place rapidly and quantitatively at pH between 5.5 and 7.5. Under these conditions all the species mentioned were determined successfully, except cupric ions. The end point detection was done by the inverse electrometric depolarization technique. Contrary to the former understanding, it was proved as possible to titrate a reversible titrand (iodine) with an irreversible one (hydrazine).

IV-10. DETERMINATION OF SOME PRECIOUS METALS IN LEAD AND ZINC ORES AND THEIR METALLURGICAL PRODUCTS AT RMHK "TREPČA"

B. KAMBERI, A. IBAR, I. AHMETI and O. IBAR

Faculty of Science, Priština, and Mines of Lead and Zinc with Flotation "Avalija and Kišnica" at RMHK "Trepča"

Using a combination of chemical-instrumental methods, respectively cupellation, spectro-colorimetry and atomic absorption spectrophotometry, silver, gold, palladium, and platinum were determined. We determined these metals in lead and zinc ores and other metallurgical products found at RHMK "Trepča" in Kos. Mitrovica. Herewith, we have established that the method of cupellation and re-cupellation of the above mentioned metals can be quantitatively extracted. In the first phase of cupellation a lead regulus is obtained from which pellets are further separated. These pellets are formed of alloys of the above mentioned precious metals. The pellets are treated with nitric acid in which silver dissolves, and gold, palladium, and platinum remain undissolved. Dissolved silver is further determined by spectro-colorimetric method with dithizone and atomic absorption spectrophotometry. The undissolved part, including gold, palladium, and platinum, is further treated with aqua regia. From the obtained solution these metals are determined by atomic absorption spectrophotometry. From the results obtained, it has been established that these combination methods can be successfully used for the determination of silver, gold, palladium, and platinum in lead and zinc ores and in their metallurgical products at RHMK "Trepča" in Kos. Mitrovica.

IV-11. COMPARATIVE STUDY OF METHODS OF DETERMINATION OF HIGH CONCENTRATIONS OF LEAD BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

M. MARINKOVIĆ and T. AST

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Although atomic absorption spectroscopy is mainly a technique for determinations of small concentrations of elements, it is often desirable to make use of its advantages (speed, selectivity, reproducibility) also for determining constituents at high concentrations. In such cases, common practice is to dilute the sample down to optimal concentration, but this procedure often introduces considerable errors. Besides, one would like to avoid the dilution of the sample, since the concentrated solution enables determination of minor constituents from the same sample, which is a frequent requirement, especially in metallurgical analysis. We have applied the Pb secondary resonance line at 261.4 nm for direct determination of lead in the concentration range from 20–100%. In addition, two techniques of shortening the optical path have been examined, i. e. the rotation of the burner and employing of a circular burner head. The results obtained by these direct measurements have been compared with those obtained by the dilution technique, as well as with the classical gravimetric determination of lead.

IV-12. DETERMINATION OF ZINC IN PRINTING ALLOYS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

S. MIROVSKA and T. AST

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

According to Yugoslav Standards, maximum allowable concentration of zinc in printing alloys is 0.01%; however, even lower concentrations can cause considerable undesirable changes of alloy characteristics. Classical methods for zinc determination, including visible spectrophotometry, suffer from non-specificity or inadequate sensitivity, the procedures usually being tedious and time consuming. We have studied the applicability of the atomic absorption spectroscopy method for the determination of low concentrations of zinc in printing alloys. The sensitivity attained in the air/acetylene flame was very good and permitted the determination of less than 0.1 ppm Zn. Beer's diagram shows a linear relationship up to about 1.5 ppm Zn. The influence of Pb, Sb and Sn, as major constituents, and As, Ni, Fe, Cu and Al, as potential minor constituents, has been examined. The method suggested is rapid, sensitive and selective and is particularly suitable for everyday routine determinations of zinc in printing alloys and related materials.

IV-13. RAPID METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPONENTS OF BAUXITE

R. KRSTULOVIĆ and J. PERIĆ

Faculty of Chemical Technology, Split University

A determination of the composition of bauxites by means of complexometric analysis, which has replaced the classical and instrumental methods, is described. The preliminary investigations have been made on synthetic solutions and then

on bauxite samples. The results have been statistically elaborated and different methods of analysis have been made and mutually compared. The data of chemical analysis have been used for the determination of the mineralogical composition of bauxites, too. Investigations have confirmed the good exactness and preciseness of complexometric analysis and its equivalence to other methods. The method can be useful for the evaluation of the composition and type of bauxites in a relatively short time and without the expensive apparatus.

IV-14. EFFECT OF DILUTION ON DETERMINATION OF BOD₅ OF THE OIL REFINERY WASTE WATER

Ž. ŽIVANOV, Z. NENADOVIĆ, Z. MIMOVIĆ, Z. JOVANOVIĆ and D. MIŠKOVIĆ

Faculty of Science, Novi Sad University

Two methods of determination of BOD₅ of the oil refinery waste water were compared: the method based on the difference of chemical oxygen demand, COD, and Winkler's method. Besides, the effect of dilution on the results of BOD₅ determination was followed. A satisfactory agreements within one method as well as between both are achieved. The priority is given to the first method which is simpler and more practical.

IV-15. CONTINUOUS MEASUREMENT OF GASEOUS SULFUR-CONTAINING COMPONENTS IN THE ATMOSPHERE

Z. B. VUKMIROVIĆ and LJ. M. STANOJEVIĆ

Republic Hydro-Meteorological Institute, Belgrade

Atmospheric sulfur in the gas phase exists mainly as SO₂ and H₂S with small amounts of other inorganic and organic species. Methods are needed for measurement of those gases present in concentrations well below 1 ppb. A sulfur-specific flame photometer for continuous measurements is reported. The systems are Meloy SA-185 and 285 for sulfur dioxide and total sulfur respectively, which measure the S₂* chemiluminescence produced when sulfur-containing molecules are introduced into a fuel-rich hydrogen-air flame. The measurements are performed *in situ* with commercial continuous analyzers and compared with analytical discontinuous methods. For SO₂ the West-Gaeke method was used as reference method. Absorption tubes with 0.5 ml of the 0.04 M potassium tetrachloromercurate solution for thirty-minute sampling are applied. The very good agreement for measurements *in situ* by both methods was only achieved when the sampling techniques was improved. An all-glass midget tube and wide-bore Teflon and glass collector for discontinuous and continuous sampling respectively are recommended.

IV-16. CUPROUS IODIDE INDICATOR FOR MERCURY IN AIR

V. VUJČIĆ, N. ANASTASIJEVIĆ and N. KRSTAJIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Filter paper coated with cuprous iodide is being used as a specific indicator for mercury in air. This method suffers from a low sensitivity and poor reproducibility. An effort was made to reduce these drawbacks and to control the factors which influence the sensitivity of this indicator.

IV-17. SEMIQUANTITATIVE DETECTION OF MERCURY IN ATMOSPHERE

V. VUJČIĆ, N. KRSTAJIĆ and N. ANASTASIJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Detection of mercury in atmosphere is a complex problem, since very low concentrations are of toxicologic importance. Physical methods are very sensitive, but they are not strictly specific and require expensive equipment. Chemical methods are more complicated, time consuming and of lower sensitivity. The method described in the article is based on indicator sheets. It is simple, and makes possible a semiquantitative detection of mercury.

IV-18. POLYAMIDE DETERMINATION BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

S. TURINA and A. DJELI

Faculty of Machinery and Shipbuilding, Zagreb University

A simple method was developed for qualitative and quantitative determination of adipic and sebacic acids, originating from the hydrolysis of polyamides 6,6 and 6,10. Thin-layer chromatography was used on microcrystalline cellulose. For the detection of chromatographic spots a mixture of bromothymol blue and methyl red was applied. The intensity of colouring was read off a scanning fluorimeter. The surface areas of the peaks, compared to a standard, was the quantitative measure. The method should be applicable to hydrolysis products of other polymers also.

V. CHEMICAL ENGINEERING

V-1. DYNAMIC SIMILARITY OF STAGED SYSTEMS

A. CINGARA

Faculty of Technology, Novi Sad University

Approximative transfer functions for multistage processes of the form $G(s) = \frac{-T_d s}{(1 + T_1 s)(1 + T_2 s)}$, where the constants T_d , T_2 and T_1 can be theoretically calculated, may be transformed into a dimensionless form. Investigating this function for the case where the number of stages tends to infinity, it is found that the similitude criterion is a constant, which does not depend on the number of stages. This means that for the case of a sufficiently large number of stages, all dynamic characteristics for processes with different number of stages can be represented with a single function.

V-2. APPLICATION OF STATISTICAL METHODS FOR DESIGN OF EXPERIMENTS IN INVESTIGATION OF DISTILLATION SYSTEMS

J. SAVKOVIĆ STEVANOVIĆ, G. POPOVIĆ and D. SIMONOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

This paper presents applied statistical methods of full factorial design and optimal design of experiments in investigations of multicomponent distillation at a laboratory apparatus for continuous fractional distillation. Influence of change of design variables such as flow rate and composition of the feed as well as the reflux ratio was investigated in respect to the efficiency of separation of benzene-toluene-xylene ternary mixtures. Herewith, a mathematical model as well as an optimal mathematical model of this systems were found, which give information about the effects of mutual influence of variables. These effects neither appear in clear form nor can be observed in a classical performance of experiments at all.

V-3. APPLICATION OF STAGE ADDITIVITY METHOD FOR THE CALCULATION OF COUNTERCURRENT EXTRACTORS WITH BACKMIXING ON THE CASE OF TWO MUTUALLY DEPENDENT SOLUTES

A. TOLIĆ and S. KOCIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad University

On the basis of the stage additivity method¹ and the developed graphical method for the calculation of the number of equilibrium stages for the case of two mutually dependent solutes², the calculation of the countercurrent extractors with backmixing for the case of complex (compound) extraction of two mutually dependent solutes is presented. A general numerical procedure is developed based on which the program for a digital computer, in the FORTRAN IV language, for general case of extractors calculation is developed.

¹ A. Tolić et al., *Bull. Soc. chim. Beograd*, **38**, 571; 581; 591; (1973)

² A. Tolić et al., *J. Chem. Eng. Japan*, **6**, 241 (1973)

V-4. THE CHOICE OF THE REFLUX RATIO AND OF THE NUMBER OF PLATES IN A BATCH DISTILLATION BASED ON THE CALCULATED DISTILLATION DIAGRAM

G. POPOVIĆ and D. SIMONOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

In the previous work the behaviour of the system aniline, N-ethylaniline and N,N-diethylaniline was examined during a batch distillation under the total reflux conditions. In this work the distillation of the same system was examined for a series of different finite reflux ratios. The calculations were derived for fixed pairs: reflux ratio — number of plates, N and R . The aim of this calculation was to find out necessary values of N and R to achieve a satisfactory separation of this mixture. The calculative method of Robinson and Gilliland was applied. In this method as iterative one, the calculation iterates until the assumed values agree with the calculated. Because of a large amount of work this computation was made on a digital electronic computer by means of corresponding computer programs. The calculation consists of three parts: initial-point calculation, the end of the first time interval and the calculation of vapour and liquid compositions in all intervals left. The choice of the interval length was the separate problem due to the apparition of a point accumulation. That was one of the reasons for the modification of this method by removing from the calculation of that component whose concentration decreases below a specified value.

V-5. A MODIFICATION IN THE USE OF A THERMAL METHOD FOR ESTIMATION OF AN INTERFACIAL AREA OF A HETEROGENEOUS SYSTEM LIQUID-LIQUID

M. I. SOKIĆ and Z. V. VUJIĆIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

A thermal method is one of the simplest chemical methods for estimation of an interfacial area of a dispersed liquid-liquid system. The rate of a process, controlled by mass transfer through a film in a continuous phase, is estimated by means of the measured temperature change in a batch reactor. The main disadvantage of this method arises from the change in the composition of a dispersed phase during the process; it causes a significant change in physical properties (density, viscosity and interfacial tension) which the interfacial area mainly depends on. In this work a dispersed phase consisting of a solution of the reactant (n-butylformate) and an inert component was used instead of a pure reactant. The change in the composition of a dispersed phase during the process is thereby decreased. The calculational procedure, which takes into account the change in experimental work, has been used. The results obtained show, when compared with the literature data, that the precision in determination of an interfacial area has been improved from 15% to 2%.

V-6. NEW MASS TRANSFER PHENOMENON DURING DROPPING

S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ and A. ČOLIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University and Faculty of Technology, uuzla University

A new mass transfer phenomenon during dropping is noticed. It can be recorded and studied well when diluted water solution of methylene blue drops on a silica gel film prepared by special procedure. In such a manner concentric coloured rings are formed around the central point; the new ring having always a larger diameter, corresponding to a new drop; they are similar to the tree rings. In this dynamic adsorption the intensively coloured rings represent places of intensive mass transfer. It occurs only on the periphery of solution on the boundary of solid, liquid and gaseous phase. Some characteristic relations of this phenomenon are presented.

V-7. DISPERSION OF LIQUIDS IN COLUMN WITH PACKED BED — DETERMINATION OF PARAMETERS FROM UNIFIED TIME DELAY MODEL

V. MILIČEVIĆ, M. MALOVIĆ and D. SKALA

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University

Liquid flow in a packed bed column with or without the countercurrent flow of gas (single or two phase flow) was studied. The equivalent diameters of Rashing rings were: $d_p = 1.84$ i 2.54 cm, and the flow rates of the gas (N_2) and the liquid (water) expressed in terms of Reynolds number were: $Re_1 = 3-40$ (single phase) and $Re_2 = 3-30$, $Re_g = 2-15$ (two phase). Flow pattern was interpreted by a unified time delay multiparameter model. On the basis of experimentally determined RTD function and numerical integration of its Laplace transforms, the relation between transfer function $C(s)$ and an operator s , was calculated. The third order polynomial was fitted to that relation by the method of least squares. The coefficients represent a set of algebraic equations whose solution gives the parameters of the model. It was found that there exists a range of values of the s operator for which there is a minimum difference between the RTD function experimentally determined and calculated by the adopted model.

V-8. COLLECTION EFFICIENCY OF A SELF INDUCED SPRAY VENTURI SCRUBBER

D. V. VUKOVIĆ, S. V. ALIĆ, S. V. VLAJČIĆ and M. S. IVAŠTANIN

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University and "Galenika", Farmaceutical and Chemical Works, Belgrade

The self induced spray Venturi scrubber which was developed and investigated in this work is a modification of the Lebedyk's liquid-gas contactor. Its main feature is an element of special profile, inserted coaxially into the converging part of the Venturi tube, having the function of a "nozzle". It was established that this scrubber is a medium energy s. rubber. The pressure drop was experim ntally determined as a function of the air and water flow rates and was compared with models proposed by Litvin, Holland et al. and Yand. For the p ediction of the efficiency of the scrubber the approach proposed by Semrau et al., Calvert et al. and Goel et al, were used.

V-9. INVESTIGATION OF MASS TRANSFER IN THE SYSTEM SPINDLE DISTILLATE — FURFURAL ON THE MIXER-SETTLER TYPE OF EXTRACTOR

A. Š. TOLIĆ, D. LJ. PETROVIĆ and M. N. SOVILJ

Faculty of Technology, Novi Sad University

Experimental determinations of mass transfer in the system: spindle distillate — furfural in the mixer-settler type extractor with five units, at 25°C and atmospheric pressure, are shown in this paper. Determinations were carried out for various flow ratios of furfural/oil, i. e. for 1.85, 2.67, 3.07, 3.70, and 6.30. Inspection of the quality of extraction products in extractor stages was carried out by the determination of characteristic values, the refraction index and relative density. On the basis of these experimental data and equilibrium data, the number of theoretical stages by the Hunter-Nash method was calculated. Since the number of theoretical stages, obtained by the Hunter-Nash method, was not in agreement with the number of real stages, the method of Skogan-Rogers was used for calculation of the number of theoretical stages for extraction of lubricating oils. The number of theoretical stages obtained by this method is in a good agreement with the number of real stages.

V-10. ANALYSIS OF GAS FLOW DISTRIBUTION AND PHASE AREAS OF SOME MODELS FOR FLUIDIZED BED CATALYTIC REACTORS

D. B. BUKUR

Faculty of Technology, Novi Sad University

Gas flow distribution and the phase areas for the model of Partridge and Rowe, as well as the countercurrent backmixing models of Kunii and Levenspiel and Fryer and Potter are examined in detail. It has been found that for these models there exists a critical value of fluidizing gas velocity, which is defined as the gas velocity where the area of one of the phases becomes equal to the total cross-sectional area of the bed. The value of the critical fluidizing gas velocity can be predicted for a given set of model parameters. Existence of such a critical gas fluidizing velocity imposes restrictions on the applicability of these models. Some modifications of the Partridge and Rowe model have been proposed in order to extend the region of validity of this model, while retaining its basic features.

V-11. MULTIPLICITY OF STEADY STATES IN FLUIDIZED BED CATALYTIC REACTORS

D. B. BUKUR and S. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad University

An investigation of uniqueness and multiplicity of the steady states in an isothermal fluidized bed reactor, using the models of Davidson and Harrison, and Partridge and Rome, and in a continuously stirred tank reactor is presented. The reaction was assumed to be an irreversible one with Langmuir-Hinshelwood type of kinetic equation. It was found that for $KC_0 > 8$, where K is an equilibrium constant for adsorption and C_0 reactant concentration at reactor's inlet, the material balance equations may have multiple solutions. Exact uniqueness and multiplicity criteria are derived, and numerical examples illustrating the influence of some model parameters on the steady state multiplicity are presented.

V-12. SPOUTED BED WITH RECTANGULAR JET**D. V. VUKOVIĆ and D. M. JAUKOVIĆ***Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University*

The conditions for stable spouting of solid particles with gas in a bed with asymmetrical rectangular jet were investigated. It was established that stable spouting depends on the geometry of the bed, nozzle design (rectangular nozzle with gas stabilizing wing), particle characteristics and gas flow rates. Spouting stability were also investigated in the bed with rectangular nozzle and additional rectangular insert submerged in the bed. Spouting stability in such a bed depends on the geometry of the bed, nozzle and rectangular insert design, ratio of the nozzle and insert crosssectional area, the position of rectangular insert, particle characteristics and as flow rate. The data on pressure drop, gas velocities and solid turnover rate are presented, and compared for the systems with and without the rectangular insert.

V-13. APPLICATION OF VAPOUR PRESSURE CORRELATION TO METHYL- AND ETHYL-ALKANE MONOHALIDES IN THE PRESSURE RANGE $0 < p < p_c$ **V. VALENT, B. ĐORĐEVIĆ, M. MRČARICA AND D. GROZDANIĆ***Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University*

To obtain the best correlation for the estimation of vapour pressure of pure substances in the pressure range from zero to critical values, 13 equations for vapour pressures of eight alkane monohalides (methyl- and ethyl-) are considered. The equation constants have been determined using the literature data; it was concluded that the following equations

$$\log p = A - \frac{B}{t + C} \quad \text{where } C \neq \text{const.} \quad (1)$$

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT + ET^2 \quad (2)$$

$$\ln p = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad (3)$$

give the best reproducibility for experimental data in the whole pressure range. The value of equation constants was determined by the linear least squares method using a digital computer.

V-14. DESULPHURIZATION OF COAL BY CHEMICAL OXIDATION**N. M. DACI***Faculty of Science, Priština University*

This study concerns the desulphurization of lignite from the Kosovo basin. The lignite contains 1.07% sulphur, 47.66% of the sulphur in the coal being organic and the remainder sulphate and pyritic. The coal was treated with nitric acid of various concentrations. During nitric acid treatment, the sulphur removal was found to increase with reaction time and the concentration of nitric acid. About 90% organic sulphur was removed by 2N nitric acid in 6h at 102°C.

V-15. THE IMPROVEMENT OF THE ABSORPTION OF FLUORINE-CONTAINING GASES IN THE FERTILIZER FACTORIES OF THE CHEMICAL INDUSTRY "ZORKA" — ŠABAC

D. SIMONOVIĆ, D. ĐOKIĆ, M. RADOŠEVIĆ and I. JANKOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University and Chemical Industry "Zorka", Šabac

In order to protect the environment and to improve the utilization of the processes for fertilizer manufacture a programme was presented for systematic investigation. The programme included the chemical-engineering analysis of the absorption systems in the superphosphate, phosphoric acid and complex fertilizers manufacture and the determination of fluorine and other components in gaseous, liquid and solid streams to accomplish the material balances. According to the data obtained the existing state of the processes was attained and the suggestion was presented for the improvement of the processes and for the production of some fluorine compounds.

V-16. ABSORPTION OF GASES IN THE MIXED FERTILIZER PRODUCTION

Ž. GRBAVČIĆ and T. STEPANOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade and Chemical Industry "Zorka", Šabac

The efficiency of absorption of gases in fertilizer production in Chemical Industry "Zorka" — Šabac was investigated. The analysis of process and measurements of gas and liquid flow rates were performed. The gas effluents were analyzed for NH_3 , P_2O_5 and F. The gas scrubbing system consists of Venturi scrubbers, which in generally have high degree of efficiency and analysis identifies the main process parameters which should be controlled. Further methods for decreasing concentrations in effluent streams are discussed.

V-17. ABSORPTION OF FLUORINE GASES IN SUPERPHOSPHATE PLANT OF CHEMICAL INDUSTRY "ZORKA" — ŠABAC

G. VUNJAK-NOVAKOVIĆ and D. ARSENOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Chemical Industry "Zorka", Šabac

On the basis of preliminary investigation, an analysis concerning absorption of fluorine containing gases in a line of 6 dispersing chambers was performed. An efficiency of 40–50%, found in the initial period, was in accordance with the theoretical value of 50% relating to former operating conditions. The optimum value of absorption efficiency for dispersing chambers was found to be high enough to have the possibility to increase the existing efficiency considerably, without significant constructive changes. Systematic measurements on the installation confirmed this conclusion and pointed out the basical absorption parameters, optimum operating conditions and maintenance procedure.

V-18. ABSORPTION OF FLUORINE IN REACTION SECTION OF PHOSPHORIC ACID PLANT OF CHEMICAL INDUSTRY "ZORKA" – ŠABAC**DŽ. HADŽISMAJLOVIĆ and J. BOGUNOVIĆ***Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Chemical Industry "Zorka", Šabac*

The measurements and analysis of physical and chemical parameters, influencing the absorption of fluorine containing gases which are produced in a reactor for H_3PO_4 production, were performed. Spray tower scrubber, used as defluorinator, had 77% absorption efficiency which is in agreement with the theoretical prediction based on those operating conditions. The theoretical analysis of fluorine absorption in the spray tower has shown that the absorption degree which satisfied the emission limitis, could be achieved by increasing the water flow-rate. The experimental value of absorption efficiency (higher than 90%) verified the theoretical efficiency of calculations. On the other hand, the emission of fluorine into the atmosphere was decreased to the required level.

VI. CHEMISTRY OF COMPLEXES

VI-1. INVESTIGATION OF CHROMIUM(III) AND ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DIACETIC ACID COMPLEXES

D. VESELINOVIĆ, D. RADANOVIĆ and S. GRUJIĆ

Faculty of Science, Belgrade University and Faculty of Science, Kragujevac University

Spectrophotometric investigations have shown the formation of chromium(III) and ethylenediamine-N,N'-diacetic acid complexes in acid medium in the ratio Cr : EDDA = 2 : 3 and 1 : 1, depending on pH of the solution, as proved by the separation of the 1 : 1 complex.

VI-2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHROMIUM(III) COMPLEXES WITH ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DIACETIC ACID

D. J. RADANOVIĆ, D. VESELINOVIĆ and S. GRUJIĆ

Faculty of Science, Kragujevac University and Faculty of Science, Belgrade University

Both the α -*cis* and β -*cis* isomers of $[\text{Cr}(\text{EDDA})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ complex (EDDA = ethylenediamine-N,N'-diacetate ion) have been synthesized and isolated by using ion-exchange chromatography. In addition to the binuclear di- μ -hydroxo-bis(ethylenediamine-N,N'-diacetate)dichromium(III) complex, $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{EDDA})]_2$ have been obtained and characterized. The stereochemistry of the complexes prepared in this study was investigated by means of the electronic absorption and infrared spectroscopy.

VI-3. CONFIGURATION OF SOME RHODIUM(III) COMPLEXES CONTAINING EDTA-TYPE LIGANDS

D. J. RADANOVIĆ, M. I. ĐURAN and B. E. DOUGLAS

Faculty of Science, Kragujevac University, and University of Pittsburgh, USA

The complexes containing EDTA-type ligands (EDTA = ethylenediamine-tetraacetate ion) have been studied extensively in the past ten years. In the present paper the ligands, EDDDA (EDDDA = ethylenediamine-N,N'-diacetate-N,N'-di-3-propionate ion) and 1,3-PDTA (1,3-PDTA = 1,3-propylenediaminetetraacetate ion), having the capability of forming mixed (five- and six-membered) chelate rings, have been used for the preparation of some rhodium(III) complexes. For the investigation of the configuration of rhodium(III) complexes ^{13}C NMR, PMR and IR spectra were applied. It was shown that the ^{13}C spectra are less complex than the corresponding PMR spectra and that these complexes containing the ligands structurally similar to EDTA.

VI-4. CONFORMATIONS OF COORDINATED AMINO ACIDS: β-ALANINATO COBALT(III) COMPLEXES

S. R. NIKETIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

The first d-d band in electronic spectra of *mer* isomers of tris(amino-acidato) cobalt(III) complexes with glycine and/or β-alanine shows a distinct indication of splitting which is enhanced with the increase in the number of β-alaninato rings. Furthermore, this band shows quite different splitting patterns among the three *mer* isomers of mixed complexes (i. e., with one or two β-alaninato rings). In order to clarify these phenomena, which we attribute to the nonplanarity of β-alaninato chelate rings, we have undertaken: (a) conformational analysis of coordinated β-alanine on the $[\text{Co}(\text{en})_2(\beta\text{-Ala})]^{2+}$ model system by the method of consistent force field (CFF),¹ and (b) the analysis of electronic spectra of $[\text{Co}(\beta\text{-Ala})_x(\text{Gly})_{3-x}]$ ($x=0, 1, 2, 3$) complexes by the angular overlap model (AOM).²

¹ S. R. Niketić and Kj. Rasmussen, *The Consistent Force Field*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977.

² C. E. Schäffer, *Struct. Bonding*, **5**, 68–95 (1968).

VI-5. C-13 NMR SPECTRA OF TRIS(AMINO-ACIDATO)COBALT(III) COMPLEXES WITH GLYCINE AND β-ALANINE

N. M. KOSTIĆ and S. R. NIKETIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

C-13 NMR spectra were measured for all 12 theoretically predicted isomers in the series of $[\text{Co}(\beta\text{-Ala})_x(\text{Gly})_{3-x}]$ ($x=0, 1, 2, 3$) complexes. The chemical shifts are assigned to all C-atoms, and discussed in terms of the stereochemical relations among the coordinated glycine and/or β-alanine. The changes in C-13 chemical shifts on chelation are also discussed.

VI-6. AN INTERPRETATION OF ⁵⁹Co CHEMICAL SHIFTS IN NMR SPECTRA OF Co(III) COMPLEX COMPOUNDS OF LOW SYMMETRY LIGAND FIELD

N. JURANIĆ, M. B. ČELAP, D. VUČELIĆ, M. J. MALINAR and P. N. RADIVOJŠA

Faculty of Science, Belgrade University

It has been shown for the trischelate $\text{CoN}_{6-x}\text{O}_x$ ($x=0-6$) type of complexes that the deviation from the Griffith-Orgel relation* in Co(III) complexes of low symmetry ligand field is due to the anisotropy of chemical shielding of Co(III). Resolving the first absorption band into constituent components and determining the shielding as a mean value of screening along individual axes, it has been established that the ⁵⁹Co chemical shift in the investigated Co(III) complex compounds is in a linear relationship with a weighted average of the components maxima wave-length of the first absorption band.

* J. S. Griffith and L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 601 (1957)

VI-7. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF Co(III), Fe(III) AND Ni(II) COMPLEXES WITH S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE SALICYLALDEHYDE

V. LEOVAC and V. CANIĆ

Faculty of Science, Novi Sad University

S-methylthiosemicarbazone salicylaldehyde (H_2L) forms with Co(III) and Fe(III) compounds of the following types: $[M(HL)_2] X \cdot nH_2O$ ($X = Cl, Br, NO_3$), $[M(HL)L] \cdot nH_2O$, $NH_4 [CoL_2]$, $[CoL(NH_3)_3]NO_3$. Cobalt complexes are diamagnetic while the iron complexes have high spin and it is supposed they have an octahedric coordination. H_2L and nickel form both para-magnetic octahedric complexes of formulae $[Ni(H_2L)_2](NO_3)_2$, $[Ni(H_2L)(HL)]ClO_4$, and diamagnetic square planar complexes of formulae $[Ni(HL)NCS] \cdot H_2O$, $[Ni(HL)A]Cl$ ($A = Py, \gamma-Pic$) and NiL . On the grounds of the elemental analysis, magnetic measurements, molar conductivity, IR and electronic absorption spectra it is evident that H_2L in the synthesized complexes is present as a neutral ligand (H_2L), monobasic acid (HL) and dibasic acid (L). Coordination occurs through two N-, and one O-atom.

VI-8. COMPLEX COMPOUNDS OF Cu(II) and Ni(II) WITH S-METHYLTHIOSEMICARBAZONE 8-QUINOLINALDEHYDE

V. LEOVAC

Faculty of Science, Novi Sad University

The complex compounds of Cu(II) and Ni(II) with S-methylthiosemicarbazone 8-quinolinaldehyde (HL) were synthesized and their geometry was investigated. It is shown that Cu(II) forms following compounds with HL : $Cu(HL)X_2 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, Br, NO_3, ClO_4, 1/2SO_4$), $Cu(HL)(o-phen)(ClO_4)_2$ in which HL behaves as a neutral NNN-ligand while in the case of $[CuL(NH_3)]ClO_4$ it is coordinated as a monobasic acid. All these compounds have a normal magnetic moment for Cu(II) at room temperature. HL forms with Ni(II) similar complexes $Ni(HL)X_2 \cdot nH_2O$ ($X = Cl, NO_3$), $[NiL(NH_3)]NO_3$. The first two are paramagnetic and probably have an octahedric structure. $(NiL(NH_3))NO_3$ is diamagnetic and thus it could be supposed it has a square planar coordination.

VI-9. INVESTIGATION OF METAL — 1,2,3-TRIHIDROHYBENZENE COMPLEXES IN CONCENTRATED SULPHURIC ACID SOLUTIONS

D. VESELINOVIĆ and F. BAJRAKTARI

Faculty of Science, Belgrade University

Chemical changes of 1,2,3-trihydroxybenzene (pyrogallol) were investigated at different sulphuric acid concentrations. Composition and stability constants of niobium, vanadium and arsenic complexes with 1,2,3-trihydroxybenzene have been determined in 85% and 96% H_2SO_4 . It has been found that niobium forms a 1 : 1 complex in both 85% and 96% sulphuric acid. In 96% acid vanadium forms $V : Pyr. = 2 : 3, 2 : 1$ and $1 : 2$ and in 85% acid $1 : 1$ and $1 : 3$ complexes. Arsenic forms in 96% acid $As : Pyr. = 2 : 3$ and $1 : 1$ and in 85% acid $1 : 2$ complexes. Stability constants have been determined for some of these complexes.

VI-10. ESR STUDIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF VANADYL CHOLESTEROL COMPLEXES

M. PAVLOVIĆ and P. PREMOVIĆ

Faculty of Philosophy, Niš University

ESR and optical spectral studies have been carried out for vanadyl cholesterol complexes in various solvents. The results have been discussed in terms of the electronic structures of the complexes.

VI-11. g -VALUES OF TRIGONALLY DISTORTED OCTAHEDRAL TITANIUM(III) COMPOUNDS. TITANIUM(III) ACETONYLACETONATE

P. I. PREMOVIĆ

Faculty of Philosophy, Niš University

Theoretical principal components of the g -tensor for titanium(III) acetylacetonate have been calculated for a free ion 2D basis, perturbed by a trigonal field. A crystal field (D_{3d}) point-charge calculation was parameterized by the second- and fourth-order radial parameters C_p and D_q , and an angular parameter Θ . Only when C_p is large, it is possible to fit previously reported results of ESR-experiments. Relatively low experimental g_2 component derives from the sensitivity of the ground-state splitting, $\Delta(A_{2g} - E_g)$, to Θ when C_p is large and this appears to be characteristic of the trigonal nature of the distortion.

VI-12. ELECTRON SPIN RESONANCE AND RELATED STUDIES OF OIL SHALE FROM ALEKSINAC, YUGOSLAVIA

J. M. PEROVIĆ and P. I. PREMOVIĆ

Faculty of Philosophy, Niš University

Electron spin resonance and optical spectral studies of oil shale from Aleksinac, and of extracts, obtained from them by solvent extraction fractionation, were carried out. All fractions exhibited a free radical resonance at $g = 2.0037 \pm 0.0004$. Additional ESR features due to Fe^{3+} and Mn^{2+} complexes were observed. Ferric ions give rise to resonance at $g = 4.2$, which have not been reported in the case of natural carbonaceous materials and being attributable to substituted Fe^{3+} ions within the kaolinite lattice.

VI-13. HYDROLYSIS OF URANIUM(VI) ION IN SODIUM NITRATE MEDIUM

N. B. MILIĆ and L. ŠURANJI

Faculty of Science, Kragujevac University, and Faculty of Science, Novi Sad University

The hydrolysis of uranium(VI) ion, UO_2^{2+} , in sodium nitrate solution has been studied at 25°C by the potentiometric method. Using Letagrop program the hydrolytic complexes of uranium(VI) and their stability constants were determined. Different values of hydroxyl number of uranium(VI), obtained at various concentrations of sodium nitrate, indicate the effect of the medium. Observed effect has been considered by the linear free energy approach.

VI-14. INVESTIGATION OF URANIUM AND 1,3-DIHYDROXYBENZENE COMPLEXES IN CONCENTRATED SULPHURIC ACID SOLUTIONS

D. VESELINOVIĆ, M. TOMIĆ and D. MARKOVIĆ

Faculty of Science, Belgrade University, and Faculty of Philosophy, Niš University

Chemical changes of 1,3-dihydroxybenzene (resorcinol) were investigated in concentrated sulphuric acid solutions. It has been found that U : Res. = 3 : 2 and 4 : 1 complexes are formed in 80% acid depending on the standing time of the solution, which leads to the formation of a disulphonated product of 1,3-dihydroxybenzene.

VI-15. CATION SITES IN EXCHANGED NaY ZEOLITES

I. ŽIVADINOVIĆ, V. RADAK and R. ČERANIĆ

Faculty of Science, Belgrade University

New zeolite forms MY (M=L, K, Cs) have been obtained by substituting the sodium ions of NaY zeolite with other alkali metal ions. The compositions of the unit cells have been derived from the results of chemical analyses. The influence of the exchanged cations on the vibrational spectra of the zeolite framework has been studied. Combining the data of IR spectroscopy, chemical and X-ray analyses, the sites of the exchanged cations in the zeolite structure are proposed.

VI-16. COORDINATION COMPOUNDS OF Ni(II) WITH S-METHYLTHIOSEMICARBAZIDE AS LIGAND

V. LEOVAC, M. BABIN and V. CANIĆ

Faculty of Science and Faculty of Technology, Novi Sad University

Coordination compounds of Ni(II) with S-methylthiosemicarbazide: NiL_2X_2 where X=Cl, Br, NO_3 , NCS, as well as $[NiL_2Py_3]I_2$ were synthesized and their molecular geometry was investigated. Chloride, bromide, and nitrate complexes in crystal state are diamagnetic and probably have a square-planar structure. In water and methanolic solution they are paramagnetic, which is shown by their electronic absorption spectra. Complexes: $NiL_2(NCS)_2$ and $[NiL_2Py_2]I_2$ in the crystal state and in solution are paramagnetic and in both cases have probably an octahedral coordination. The i. r. spectra of the synthesized compounds are also discussed.

XXI САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРВИЈЕ

ИНДЕКС АУТОРА

- Аднађевић, В. 135, 135
Алингер, Н. Л. (Allinger, N. L.) 122, 122
Алић, С. В. 155
Анастасијевић, Н. 151, 151
Андрејевић, В. 116
Анић, С. 139, 140
Антонијевић, В. 148
Антонијевић-Јефтенић, М. 121
Аранђеловић, В. В. 135
Арсеновић, Д. 159
Аст, Т. 146, 149, 149
Атанасоски, Р. Т. 138
Атанасоска, Љ. Д. 134
Ахмети, И. 148
Ахмети, И. 148
Аџић, Р. 141, 141
- Бабин, М. 164
Бабић, Р. 146
Бајрактари, Ф. 162
Бали, Х. (Balli, H.) 124
Баранац Ј. 133
Батурић, Д. 123
Бацковић, Н. 132
Бинкер, Р. Ј. (Buenker, R. J.) 129
Богуновић, Ј. 159
Бојовић, С. 136
Борбели, М. (Borbély, M.) 144
Бранковић, С. 121
Брашњевић, Љ. 118
Букур, Д. Б. 156, 156
Бухолц, Ј. Ц. (Buchholz, J. C.) 134
- Вајганд, В. 145 145, 148
Валент, В. 157
Валчић, Г. 127
Ванђел, В. 118, 136
Величковић, З. 148
Вељковић, С. 131, 133
Вељковић, М. 126
Верли, Ф. В. (Wehrli, F. W.) 115
Веселиновић, Д. 131, 140, 160, 160, 160, 162, 164
Виторовић, Д. 121, 122
Виторовић, О. 147
Влајчић, С. В. 155
Војновић, М. 143, 144
- Војиновић, М. Б. 134
Вујичић, В. 151, 151
Вујичић, З. В. 154
Вукелић, Н. 133, 140
Вукмировић, З. Б. 150
Вуковић, Д. В. 155, 157
Вуњак-Новаковић, Г. 159
Вучелић, Д. 128, 134, 135, 137, 137, 161
Вучетић, Ј. 119
Вучуровић, В. Д. 147
- Гашић М. Ј. 120, 120
Гашпар, Ј. Г. 133, 134
Граовац, А. 123
Грбавчић, Ж. 158
Гржетић, И. 121
Грозданић, Д. 157
Грујић, С. 160, 160, 160
Грујић-Ињац, В. 121, 121, 121
Гутман, И. 123, 123
- Даглас, Б. Е. (Douglas, B. E.)
Даци, Н. М. 158
Деспић, А. 141, 141
Димитријевић, Ђ. 117
Димитријевић, Р. 120, 135
Димитријевић, С. 126, 126
Дојчиновић, М. 127
Дондур, В. 135
Дорословачки, И. 144
Дошен-Мићовић, Љ. 122, 122
Драганић, З. 130, 130
Драганић, И. 130, 130
Дражић, Д. 141
Дункић, Г. 142
- Бармати, Ш. А. 119, 120
Ђели, А. 151
Ђелинео, А. 118
Ђерки, Р. А. 125
Ђермановић, В. 118
Ђермаовић, М. 113, 119
Ђорђевић, Б. 157
Ђорђевић, С. 142
Ђокић, Д. 158
Ђукановић, Б. 127
Ђуран, М. И. 213

Ерцег, М. 139, 140

Живадиновић, И. 164
Живанов, Ж. 150
Живановић, В. 133

Змбов, К. Ф. 125, 126

Ибар, А. 148
Ибар, О. 148
Иваштанин, М. С. 155
Игов, Р. 145, 145
Исаковски, С. В. 133, 134

Јанић, М. 118, 136
Јанковић, Б. 137
Јанковић, Б. 137
Јанковић, И. 158
Јанковић, Ј. 116
Јанчић, М. 132, 132
Јањић, Ј. 128
Јањић, Т. Ј. 130, 146
Јауковић, Д. М. 157
Јеленковић, Б. 114
Јеремић, Д. 115, 122
Јовановић, Б. 118
Јовановић, Д. 131
Јовановић, Ж. 126
Јовановић, З. 150
Јовановић, М. 127
Јовановић, М. С. 147, 147, 148
Јовановић, Н. 126
Јовановић, С. 130, 156
Јовановић-Колар, Ј. 124
Јовић, Љ. Ј. 142
Јокић, А. 113
Јурањић, Н. 128, 134, 137, 161

Калуђеровић, Д. 119
Камбери, Б. 148
Караулић, Д. 137
Кидрич, М. 119
Киш, Е. 127
Кнежевић, Б. П. 147
Кнежевић, Ж. 118
Колар-Анић, Љ. 125
Константиновић, С. 115
Кончар-Бурђевић, С. 155
Копечни, М. М. 125
Коприванац, Н. 124
Костић, З. 143
Костић, Н. М. 161
Коцић, С. 153
Кроло, П. 132
Крстајић, Н. 151, 151
Крстајић, С. С. 142
Крстић, Д. 142
Крстић, Љ. 113
Крстуловић, Р. 132, 150

Лаћан, М. 114, 123
Лаушевић, З. 126
Леовац, В. 162, 162, 164
Лоренц, Љ. 117
Лоу, Х. Х. (Law, Н. Н.) 138
Лукић, А. 119
Лукић, Г. 143

Малинар, М. Ј. 161
Маловић, М. 155
Максиминовић, М. Д. 142, 142
Маринковић, Д. 115
Маринковић, М. 149
Маринковић, С. 118, 126
Марјановић, Н. Ј. 147
Марковић, Д. 131, 140, 164
Мацура, С. 128, 134
Ментус, С. В. 138 139, 139
Милетић, Г. 145
Милетић, М. 126
Милетић, В. 145
Милић, Б. 125
Милић, Н. Б. 163
Милићевић, В. 155
Милоњић, С. К. 125, 136
Миловановић, Г. А. 146
Милосављевић, Ђ. 143
Милосављевић, Е. Б. 130
Милосављевић, М. 118
Милосављевић, С. 115
Миљковић, Д. 116
Миљковић-Стојановић, Ј. 120
Мимовић, З. 150
Миоч, У. 129, 129, 136, 136
Мировска, С. 149
Мићовић, В. М. 120
Мићовић, И. В. 114, 114, 115
Михаиловић, М. Љ. 115, 115, 116, 116
Миховиловић, Ј. 131
Мишић-Вуковић, М. 117
Мишковић, Д. 131, 150
Мишовић, Ј. 146
Младеновић, С. 113, 113, 119
Мојашевић, М. М. 114
Мрчарица, М. 157
Мукаетовски, Ј. 136
Мушкатиновић, М. 117, 118

Ненадовић, З. 150
Нешковић, М. 119
Никетић, В. 121, 130
Никетић, С. Р. 161, 161
Николић, Г. 117

Павловић, В. 117
Павловић, М. 163
Павловић, М. Г. 142, 142
Павловић, Н. 143, 143, 143
Папић, П. Ј. 115
Пастор, Т. 148
Пејин, Д. 118
Пејовић-Алиmpiћ, В. 132

- Пејримхоф, С. Д. (Peyerimhoff, S. D.) 129
 Перић, Ј. 150
 Перић, М. 129, 129
 Перишић-Јањић, Н. 131
 Перовић, Б. 143, 143, 143
 Перовић, Ј. М. 163
 Петрановић, Н. А. 136, 136, 137, 138
 Петровић, В. Ј. 137
 Петровић, Ј. 119
 Петровић, Д. Љ. 156
 Петровић-Баков, Д. М. 131
 Пецев, Т. 145, 145
 Пешаћ, Д. С. 128
 Пиатак, Д. М. (Piatak, D. M.) 120, 120
 Попов, К. И. 142, 142
 Поповић, Г. 153, 154
 Премовић, П. И. 163, 163, 163
 Прџаћ, М. 147
 Путанов, П. 127, 127
- Радак, В. 164
 Радановић, Д. 160, 160, 160
 Радивојша, П. Н. 161
 Радојковић-Величковић, М. 117
 Радоњић, Љ. 132, 132
 Радошевић, М. 158
 Разин, В. Ј. 136
 Размовски, Р. 118
 Рајаковић, Љ. В. 148
 Рапић, В. 114
 Рапковић, В. 118
 Рибникар, С. В. 128, 129, 129
 Ристић, С. 133
 Ристић, М. М. 137
 Рихтер Б. 113
- Савковић-Стевановић, Ј. 153
 Селаковић, О. 127
 Секе, Ж. (Szöke, Zs.) 144
 Секета, М. А. (Sekheta, M. A.) 146
 Симоновић, Д. 153, 153, 158
 Скала, Д. 155
 Смиљанић, Д. 127
 Совиљ, М. Н. 156
 Сокић, М. И. 154
 Соколов, М. 117
 Соморцај, Г. А. (Somorjai, G. A.) 134
 Станојевић, Љ. М. 150
 Степановић, Т. 158
 Стефановић, М. 113, 113, 113, 119
- Стојковић, С. Р. 128
 Спасојевић, М. 141
- Спиридоновић, Д. 133
 Срдановић, М. К. 130
 Сужњевић, Ч. 126
 Сужњевић, Д. 139, 140, 140
 Сушник-Рибарски, И. (Sušnik-Rybar-ski, I.) 123
- Тадић, Ж. 118
 Терзин, М. 116
 Тешић, Ж. 121
 Тобиас, Ц. В. (Tobias, C. W.) 138
 Толић, А. III. 134, 156
 Толић, А. 153
 Томић, М. 164
 Тошић, А. 140
 Трбојевић, Ј. И. 114
 Тринајстић, Н. 123
 Трипковић, А. 141
 Турина, С. 151
 Турчић, М. Н. 147
- Ђелап, М. Б. 161
 Ђеранић, Т. 164
- Ферих, Т. 132
 Филиповић, Д. 116
 Фролов, Ј. Г. 136
- Хаџисмајловић, Ц. 159
 Хофман, М. 141
 Хранисављевић, Ј. 116
 Хранисављевић-Јаковљевић, М. 120
- Цанић, В. 134, 162, 164
 Џингара, А. 153
 Џингара, А. М. 134
- Чавчић, Е. 127
 Чекеревац, М. 144
 Чолић, А. 155
 Чонкић, Љ. 128
- Шабан, М. 120, 120, 121, 122
 Шебењи, Ф. (Szebenyi) F.) 144
 Шибалић, Р. 133
 Шолаја, Б. 113
 Шурањи, Т. 163
 Шушић, М. В. 137, 138, 138, 139, 139,
 139, 140, 140, 140

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетској у Београду, Новом Саду и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампања часописа покренут је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 50,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Редактор ове свеске: ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЏАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕЉПАНОВИЋ

САДРЖАЈ

Општи програм — — — — —	5
Програм Југословенског симпозијума о металургији — — — — —	7
Програм XXI Саветовања хемичара СР Србије — — — — —	15
Југословенски симпозијум о металургији — Изводи радова — — —	28
Индекс аутора Симпозијума — — — — —	69
Yugoslav Symposium on Metallurgy — Abstracts — — — — —	71
XXI Саветовање хемичара СР Србије — Изводи радова — — —	111
21st Annual Meeting of the Chemists of S. R. of Serbia — Abstracts —	165
Индекс аутора XXI Саветовања — — — — —	219

Phys. Sci.

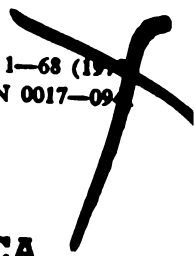
GD

1

S77

Σημειωματφριο χημικο

GHDBAX 43 (3) 1-68 (1978)
YU-ISSN 0017-0942



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕСКА 3 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

Гласник Хемичкој друштва Београд је гласило Српској хемичкој друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетског у Београду, Новом Саду и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покренут је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 50,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУГАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕПАНОВИЋ

¹H NMR SPECTRA OF *CIS*- AND *TRANS*-5-HYDROXY-2-ETHYL-1,3-DIOXANES*

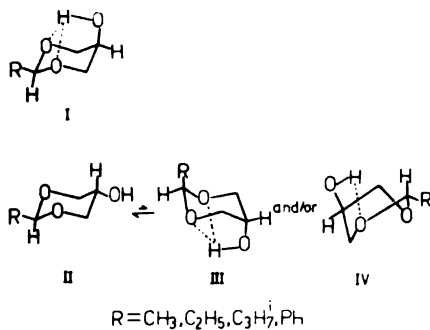
DRAGOSLAV JEREMIĆ, IVAN GUTMAN**, RADMILA PETROVIĆ***
 and SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, Studentski trg 16, 11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 2 September 1977)

An analysis of H(4), H(5) and H(6) portions of ¹H NMR spectra of *cis*- and *trans*-5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes, *i. e.* AA'BB'X and AA'BB'C' patterns, respectively, is described. The spectra were analysed using deuterium labelling and shift reagent [tris(dipivalomethanato)europium(III)] techniques. The conformational preferences of the diastereomeric 1,3-dioxanes were determined on the basis of chemical shifts, coupling constants and lanthanide induced shifts.

Most of the literature data regarding stereochemistry of 5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes was obtained on the basis of IR studies¹⁻⁸. Thus, it was found that the *cis*-isomer exists exclusively in form of a chair conformation with an axial intramolecularly bonded OH group (Scheme 1, I). On the other hand, the IR



Scheme 1

spectra of the *trans*-isomer indicated a conformational equilibrium with a predominant contributor (ca. 70—80%)* containing a free hydroxyl group (Scheme 1, II)⁶. However, the question of the minor fraction, *i. e.* whether it is a diaxially substituted chair (Scheme 1, III) or a twisted boat conformation (Scheme 1, IV), the latter being suggested on the basis of the IR evidence⁶, remains still open.

* Presented in part on the 16th Annual Meeting of the Serbian Chemical Society, 1971.

** Present address: Faculty of Science, Kragujevac University, 34000 Kragujevac

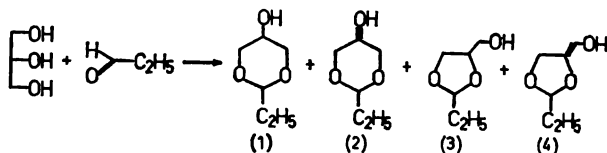
*** Present address: Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, 11001 Belgrade.

* Based on the ratio of absorbances in the IR spectra, *i. e.* $A_{\text{free OH}}/A_{\text{bonded OH}}$ ⁶.

In order to obtain some new information regarding the conformations of this class of compounds, particularly these of the *trans*-isomer, an analysis of ^1H NMR spectra of readily available *cis*- and *trans*-5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes was undertaken. Although ^1H NMR spectra of numerous 1,3-dioxanes have been extensively studied, and chemical shifts as well as couplings reported⁹⁻¹², no complete analysis of the ^1H NMR spectra of 5-hydroxy-2-alkyl-1,3-dioxanes is yet available.

RESULTS AND DISCUSSION

A mixture of isomeric glycerol acetals (**1**—**4**) was prepared according to Scheme 2 and separated by preparative gas chromatography.



Scheme 2

Characterisation of the isomers based on approximate chemical shifts and splitting patterns in the ^1H 60 and 100 MHz NMR spectra¹³, was consistent with the previous one⁸ obtained using IR data and physical constants.

In the 100 MHz spectra of **1**—**4**, signals of the ethyl group and H(2) were readily assigned, whereas the remaining five ring protons gave rise to the high order spectra in the range *ca.* δ 3—4. The analysis of this part of the spectra of the six-membered isomers (**1** and **2**) is reported in this paper.

^1H NMR spectra of **1** and **2**. — The ^1H NMR data obtained from the 60 and 100 MHz spectra (CCl_4 solutions) of **1** and **2**, and their 5-monodeuterio derivatives (**1d** and **2d**) are listed in the Table.

TABLE

^1H NMR data^a of alcohols **1** and **2**
i. Chemical shifts (δ), ii. Induced shifts (ppm)^b and iii. Couplings (Hz)

Protons	(1)		(2)	
	i	ii	i	ii
2	4.39	7.50	4.26	6.25
CH ₂	1.59	5.10	1.54	2.10
CH ₃	0.91	2.46	0.89	1.95
4,6 eq	3.92	16.05	4.04 ^c	11.80
4,6 ax	3.76	8.70	3.20 ^c	14.70
5	3.39	23.40	3.70	19.10
		iii		
2, CH ₂		5.0		5.1
4,4 (6,6)		-11.0		-11.2 ^c
4eq,5 (6eq,5)		< 2.0		4.7 ^d
4ax,5 (6ax,5)		< 2.0		10.5 ^d

^a CCl_4 solutions containing 2—5% of TMS and 1—2 drops of D_2O or known quantities of Eu(DPM)₃.

^b Extrapolated values for $SR/S=1$.

^c Measured in the 100 MHz spectrum of **2d**.

^d Measured in the Eu-shifted spectrum of **2** for $SR/S=0.28$

The spectrum of alcohol **1** (Figure 1), *i. e.* H(4), H(5) and H(6) portion, corresponds to a spin system of AA'BB'X type. AA' and BB' patterns could be readily assigned to equatorial and axial 4,6-protons respectively, and X part (at δ 3.39) to the carbinol proton [H(5)].

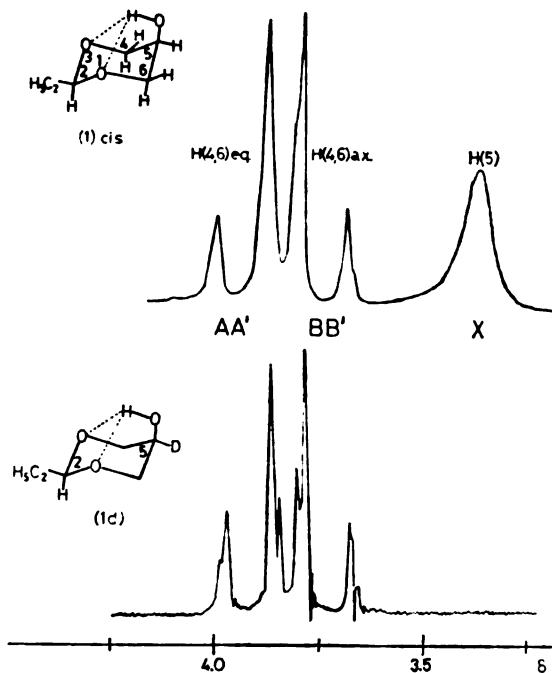


Figure 1

Near equality of the chemical shifts of the equatorial and axial protons in **1** ($\delta_{4,6eq} - \delta_{4,6ax} = 0.16$ ppm) caused by magnetic anisotropic effect of the adjacent hydroxyl group⁹, is in accordance with the expected rigid 5-axially substituted chair conformation (Scheme 1, I). This is also confirmed by the observed values of the vicinal couplings ($J_{4,5} = J_{6,5} < 2$ Hz), all being within the range corresponding to the usual equatorial-equatorial and axial-equatorial couplings in 1,3-dioxane ring⁹. Substitution of H(5) in **1** with deuterium caused very small changes in the AA'BB' pattern (see Figure 1).

The *trans*-isomer (**2**) gives rise to a very complex AA'BCC' type of spectrum (Figure 2). However, removal of the H(5) signal, *i. e.* a broad multiplet centered at *ca.* δ 3.70 (denoted as B), by substitution with deuterium, led to considerable spectral simplification (see Figure 2), thus enabling determination of chemical shifts and geminal couplings of H(4,6). The spectra of **2** and **2d** are entirely consistent with the rigid 2,5-diequatorially substituted chair conformation (Scheme 1, II) due to the following reasons:

i) The observed difference between the chemical shifts of AA' and CC' groups (assigned to equatorial and axial 4,6-protons respectively), *i. e.* $\delta_{4,6eq} -$

— $\delta_{4,6ax}=0.84$ ppm, is similar to that observed in 5-equatorially substituted 1,3-dioxanes ⁹.

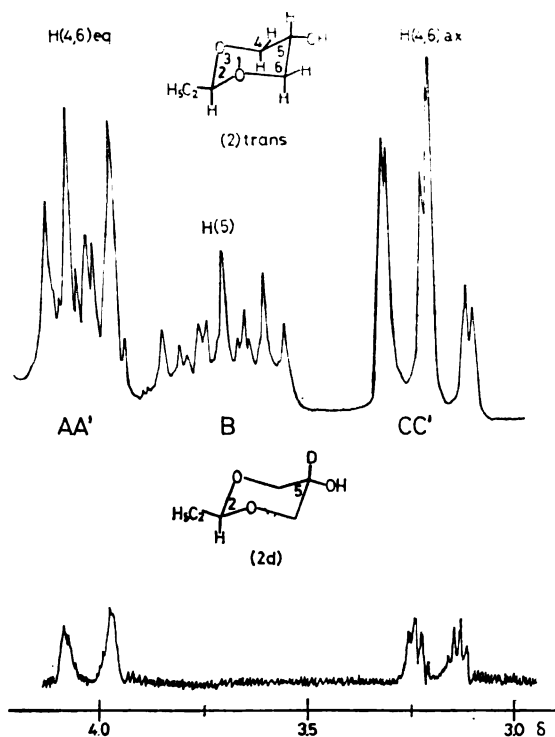


Figure 2

ii) The downfield shift of H(5) (0.31 ppm in comparison with **1**) fits also to conformation II (Scheme 1), since it is known that the 5-axial proton in 1,3-dioxane resonates at lower magnetic field than the equatorial one ¹².

iii) The big width of the signal of H(5) is due to axial-axial couplings $J_{4ax,5ax}$ and $J_{6ax,5ax}$.

Effect of $\text{Eu}(\text{DPM})_3^$ on the ^1H 60 MHz spectra of **1** and **2**.* — Since the discovery of Hinckley¹⁴ in 1969, lanthanide β -diketonates have been used extensively as shift reagents in NMR studies of organic molecules to induce stereospecific chemical shifts and to facilitate spectral analysis. In favourable cases spectra of great complexity can be reduced to “first order” without loss of resolution. In addition to that the shift reagents provide structural and stereochemical information from the chemical shifts they induce in the substrate.

Molecules with two or more polar functions pose special problems when used as substrates. Depending upon relative dissociation constants of the competing

* Abbreviation for tris(dipivalomethanato)europium(III)

groups, an equilibrium between respective adducts (substrate-lanthanide complex) is established. As aliphatic alcohols are among the strongest donors whatever the competing donor, the maximum induced shift is almost invariably found for the protons nearest to the hydroxyl group¹⁵. However, if the competing groups are suitably placed, e. g. in **1** (conformation I), it may be possible for chelation of both functions (OH and ethereal oxygen in **1**) by a single lanthanide to occur.

Known weights of $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ were incrementally added to 0.2–0.3 M solutions of alcohols **1** and **2** in anhydrous carbon tetrachloride containing 2–5% of TMS. Assignment of signals in the ^1H 60 MHz spectra (Figures 3 and 4) are

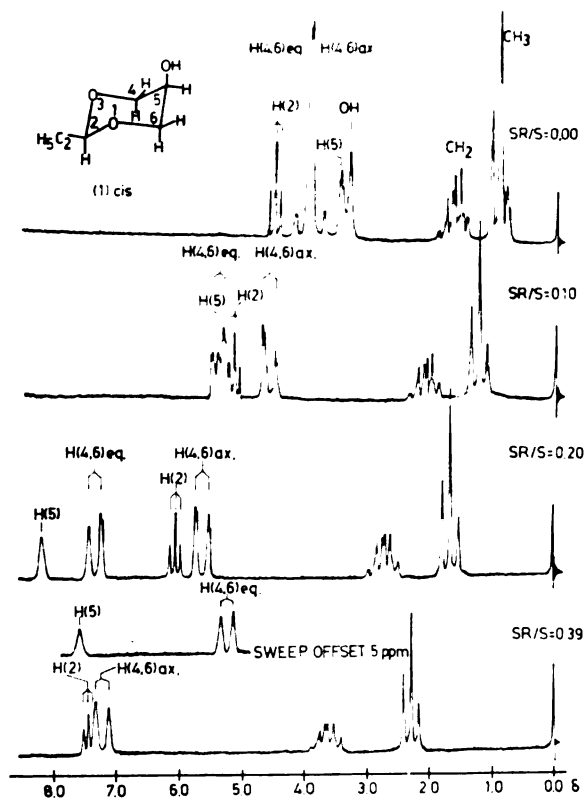


Figure 3

based on chemical shifts and splitting patterns. Plots of the chemical shifts *vs.* molar ratio shift reagent/substrate (SR/S) (not shown) gave a linear relationship in the range $SR/S=0.2-0.5$. The lanthanide induced shift values (Δ) listed in Table are extrapolated ones for $SR/S=1$ ¹⁶.

Use of the shift reagent afforded spectral resolution and measurement of the vicinal couplings $J_{4,5}$ and $J_{6,5}$ in the *trans*-isomer. The obtained values, *i. e.*

$J_{4,5} = J_{6,5} = 4.7$ and 10.5 Hz, are entirely consistent with equatorial-axial and axial-axial couplings respectively in 5-equatorially substituted 1,3-dioxanes (Scheme 1, II) ⁹.

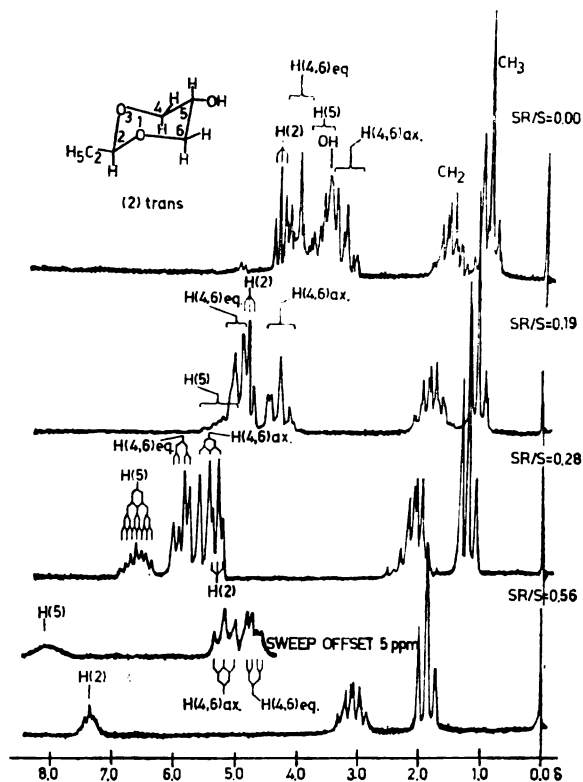


Figure 4

The order of the lanthanide induced shift values for both isomers, *i. e.*:

$$\Delta_5 > \Delta_{4,6eq} > \Delta_{4,6ax} > \Delta_2 > \Delta_{CH_2} > \Delta_{CH_3} \text{ in } \mathbf{1}, \text{ and}$$

$$\Delta_5 > \Delta_{4,6ax} > \Delta_{4,6eq} > \Delta_2 > \Delta_{CH_2} > \Delta_{CH_3} \text{ in } \mathbf{2}$$

indicates that coordination to the shift reagent occurs predominantly at the hydroxyl function. At the same time, similarity of these data with those obtained for the rigid chair conformations of *cis*- and *trans*-4-*t*-butyl-cyclohexanols ¹⁸, conforms with the initial conclusions regarding the conformations of **1** and **2** (presented in the preceding section).

The absence of an appreciable amount of some other conformational form in the conformational equilibrium of the *trans*-isomer (see Scheme 1) is possibly due to a predominance of the intermolecular hydrogen bonding in the concentrated NMR samples which leads to stabilization of the diequatorial conformer II (Scheme 1). At the same time, in the samples with added $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ coordination to Eu,

which overwhelmingly occurs to the hydroxyl function, could also stabilize conformation II, thus shifting the conformational equilibrium in **2** towards this conformer.

Acknowledgement. — The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL

Gas chromatography: Varian Aerograph instrument, Model A-700 (thermistor detector) for preparative separations. *IR spectra:* A Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer, Model 337. *NMR spectra:* Varian spectrometers, Model A-60A (60 MHz) and Model HA-100 (100 MHz). *Mass spectra:* A Varian-Atlas MAT CH-5 spectrometer.

cis- and trans-5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes. — In a flask (250 ml) equipped with a magnetic stirrer, a water separator containing anhydrous potassium carbonate, and reflux condenser, were placed glycerol (7.4 g, 0.12 mol), redistilled propionaldehyde (5.8 g, 0.10 mol), *p*-toluenesulphonic acid (ca. 50 mg) and methylene chloride (60 ml). The mixture was well stirred and heated to reflux over 12 hr. The solution was diluted with methylene chloride (ca. 100 ml) and washed with saturated aqueous sodium hydrogen carbonate and water. After drying over magnesium sulphate and removal of the solvent, the mixture of four condensation products (8.6 g), *i. e.* *cis*- and *trans*-5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes (**1** and **2**, respectively) and *cis*- and *trans*-4-hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-dioxolanes (**3** and **4**, respectively), was obtained. The isomers were separated on a gas chromatographic column 200 × 0.8 cm, containing 20% Polyethylene glycol 438 on 60/80 mesh Chromosorb W, at 140°, H₂ flow 40 ml/min. The order of retention times was identical with that reported for the 2-methyl substituted analogues,⁸ *i. e.* $R_t(2) > R_t(4) > R_t(3) > R_t(1)$. In the IR spectrum (ca. 0.005 M CCl₄ solution) *cis*-isomer(**1**) exhibited a single hydroxyl absorption at 3592 cm⁻¹ (bonded OH), whereas *trans*-isomer (**2**) gave rise to bonded and free OH bands at 3602 and 3634 cm⁻¹, respectively. Both isomers exhibited identical mass spectra: $m/e = 131$ (M-1), 103 (M-29) and 57 (C₆H₈O, base peak).

cis- and trans-5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes-5-d₁. — To a stirred solution of LiAlD₄ (0.236 g, 0.56 mmol) in anhydrous ether (30 ml) was added dropwise with exclusion of moisture a solution of dihydroxyacetone diacetate* (0.696 g, 0.40 mmol) in ether (10 ml), and the mixture was refluxed for 3 hr. Work-up involved treatment with water (ca. 250 ml) and filtration of the water layer through a HCl pre-treated Dowex column (2 × 30 cm). The water solution was concentrated *in vacuo* to yield crude glycerol-2-d₁.

Condensation of the crude monodeuterated glycerol with propionaldehyde, followed by the preparative GLC separation (same procedure as above) afforded monodeuterio derivatives **1d**—**4d** (>97% D according to the mass spectra).

ИЗВОД

¹H NMR СПЕКТРИ *CIS*- И *TRANS*-5-ХИДРОКСИ-2-ЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ, ИВАН ГУТМАН, РАДМИЛА ПЕТРОВИЋ
и СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Описана је анализа ¹H NMR спектра вишег реда који потичу од пет протона из прстена [H(4), H(5) и H(6)] изомерних *cis*- и *trans*-5-хидрокси-2-етил-1,3-диоксана применом супституције деутеријумом, као и помоћу реагенса хемијског померања [трис(дипивало-метанато)уропијум(III)].

* Prepared using standard procedure for acetylation of alcohols which involved treatment of dihydroxyacetone (Fluka, purum) with acetic anhydride and pyridine.

Док *cis*-изомер даје једноставан спектар AA'BB'X типа из којег је могуће директно одредити хемијска померања, геминална спрезања и приближне вредности вициналних спрезања, спектар *trans*-изомера је веома сложеног облика (AA'BCS' спектар). Уклањањем В сигнала Н(5) из спектра *trans*-изомера супституцијом са деутеријумом долази до знатног упрошћавања AA'CC' дела спектра [Н(4) и Н(6)] чиме је омогућено одређивање хемијских померања и геминалних спрезања. Вициналне константе спрезања код *trans*-изомера одређене су из спектра упрошћених додатком реагенса хемијског померања.

На основу вредности хемијских померања, константи спрезања и Еи-индукованих хемијских померања одређене су најповољније конформације кодових диастереоизомера.

(Примљено 2. септембра 1977)

REFERENCES

1. J. S. Brimacombe, A. B. Foster and M. Stacey, *Chem. and Ind.*, 1228 (1958)
2. J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey and D. H. Whiffen, *Tetrahedron*, **4**, 351 (1958)
3. S. A. Barker, J. S. Brimacombe, A. B. Foster, D. H. Whiffen and G. Zweifel, *Ibid.*, **7**, 12 (1959)
4. N. Bagget, J. S. Brimacombe, A. B. Foster, M. Stacey and D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 2547 (1960)
5. J. S. Brimacombe, A. B. Foster and A. H. Haines, *Ibid.*, 2582 (1960)
6. N. Bagget, M. A. Bukhari, A. B. Foster, J. Lehman and J. M. Webber, *Ibid.*, 4157 (1963)
7. S. A. Barker, A. B. Foster, A. H. Haines, J. Lehman, J. M. Webber and G. Zweifel, *Ibid.*, 4161 (1963)
8. G. Aksnes, P. Albrigsten and P. Juvvik, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 920 (1965)
9. E. L. Eliel and Sr. M. C. Knoeber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3444 (1968)
10. B. J. Hutchinson, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record and P. J. Brignell, *J. Chem. Soc. (B)*, 1224 (1970)
11. N. Bagget, B. Dobinson, A. B. Foster, J. Homer and L. F. Thomas, *Chem. and Ind.*, 106 (1961)
12. M. Anteunis, D. Tavernier and F. Borremans, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **75**, 396 (1966)
13. S. Milosavljević, *M. Sci. Thesis*, Belgrade (1970)
14. C. C. Hinckley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5160 (1969)
15. A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden and D. M. Rackham, "Lanthanide Shift Reagents for Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *Chem. Rev.* Vol. 76, 1973, pp. 553—588, and references therein
16. P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis and E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5734 (1970)

CHEMISTRY OF 2,4-DIOXOTHIAZOLIDINE. VII*. REACTION OF
 2,4-DIOXOTHIAZOLIDINE WITH ANHYDRIDES OF SOME
 DICARBOXYLIC ACIDS

MIROSLAV A. PERGAL and KATARINA M. POPOV-PERGAL

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, P. O. Box 187, 21001 Novi Sad

(Received 25 April 1977; revised 12 July 1977)

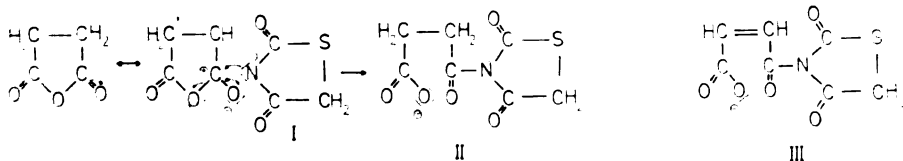
To date only one reaction of 2,4-dioxothiazolidine with phthalic anhydride is known yielding in presence of acetic anhydride and triethylamine a 5-phthalyl derivative. The reactions between the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine and a) succinic anhydride, b) maleic anhydride, and c) phthalic anhydride was performed in acetone. In the first two cases sodium salts of 3-(2,4-dioxothiazolidinyl) succinate and 3-(dioxothiazolidinyl) maleate were obtained respectively. The reaction with phthalic anhydride resulted in 5,6-benzo-2,3,2'-oxo-4'-thiazolino-c)-3,4,7 H-4,7-dioxo-1,3-oxazepine. The reaction flows are proposed. The structures of the products were evaluated by i. r. and mass spectroscopy.

With 2,4-dioxothiazolidine and related compounds only one reference was found² where phthalic anhydride has been condensed with 2-thioxo-4-thiazolidine in a mixture of acetic anhydride and triethylamine. The resulting 5-phthalyl derivative, treated with concentrated sulphuric acid, has been transformed into 5-phthalyl-2,4-dioxothiazolidine. The same product has been also prepared by condensation of phthalic anhydride with 2,4-dioxothiazolidine in the same medium as above.

We intended to examine the behaviour of 2,4-dioxothiazolidine towards succinic anhydride, maleic anhydride, and phthalic anhydride in acetone while heating under reflux. No reaction was observed and the starting substances were recovered.

Presently the realization of the reaction of the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine (I) with succinic anhydride, maleic anhydride, or phthalic anhydride by heating in acetone is described. The results of the first two reactions were similar, but in the third case the nature of the reaction product was quite different.

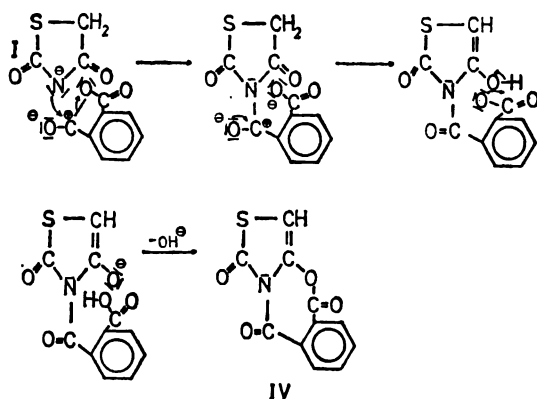
The reactions of I with succinic anhydride or maleic anhydride proceed through an opening of the cyclic anhydride and a coupling of the carbonyl group directly on the nitrogen atom in position 3 with a formation of the corresponding sodium salt of the free carboxyl group. In this way succinic anhydride yielded the sodium salt of 3-(2,4-dioxothiazolidinyl) succinate (II) and maleic anhydride the corresponding maleate (III).



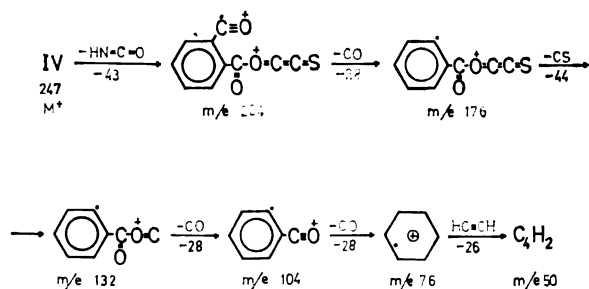
* Part VI see Ref. 1

No way could be found to obtain free acids from their sodium salts. The use of the mildest methods for liberation of acids from their salts (e. g. weak acid, ion exchange etc.) resulted each time in split products — 2,4-dioxothiazolidine and the dicarboxylic acid.

In the case of phthalic anhydride the reaction proceeds in its first step according to the above described path, but does not stop at this stage. In the second step the nucleus of the 2,4-dioxothiazolidinyl rest becomes simultaneously enolized, forming a hydroxy group on C₄ and a double bond between C₄ and C₅. A condensation reaction between this hydroxy group and the carboxyl group of the rest of phthalic acid follows. The resulting compound is 5,6-benzo-2,3-(2'-oxo-4'-thiazolino-*c*)-3,4,7 H-4,7-dioxo-1,3-oxazepine (IV).



The structure of this compound was established from its infrared and mass spectra and by elemental analysis. The fragmentation in the mass spectrometer is given in the following scheme:



EXPERIMENTAL

The melting points are uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 457. Mass spectroscopic analyses were carried out on Varian CH-5 spectrometer.

Sodium 3-(2,4-dioxothiazolidinyl)-succinate (II)

In 6 ml of acetone 139 mg (0.001 mol) of sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine (I) and 100 mg (0.001 mol) succinic anhydride are dissolved. The reaction mixture is heated under reflux for 3 hrs. After cooling on room temperature from the rose coloured solution the crystalline product II is obtained and separated by filtration. The crystals are washed with ether. Yield 227 mg (95%), m. p. 197° (decomp.).

Characteristic maxima in i. r.: 3540—3500, 3460, 3380, 3260, 1715, 1690, 1670, 1565, 1550, 1405, 1340—1310, 1240, 1220, 1195, 1160 cm^{-1} .

MS: 216 *m/e* (M^+ for anion).

$\text{C}_7\text{N}_2\text{NO}_8\text{SNa}$ (239,2)

calcd. N 5.86%

found N 5.61%

Sodium 3-(2,4-dioxothiazolidinyl)-maleate (III)

In 6 ml acetone 139 mg (0.001 mol) of sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine (I) and 98 mg (0.001 mol) maleic anhydride are dissolved. The reaction mixture attains first an orange and then a red colour. After heating for 3 hrs. under reflux and cooling, brownish crystals are obtained. The crystals of III are washed with ether. Yield 223 mg (94%), m. p. 200° (decomp.).

Characteristic maxima in i. r. 3530, 3410, 3350, 3245, 1710, 1670, 1580, 1565—1510, 1400, 1375, 1225, 1160—1080, 865 cm^{-1} .

MS: 214 *m/e* (M^+ for anion).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_8\text{SNa}$ (237.2)

calcd. N 5.91%

found N 5.68%

5,5-Benzo-2,3-(2'-oxo-4'-thiazolino-c)-3,4,7 H-4,7-dioxo-1,3-oxazepine (IV)

In 6 ml acetone 139 mg (0.001 mol) of sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine (I) and 148 mg of (0.001 mol) phthalic anhydride are dissolved. The reaction mixture is heated for 3 hrs. under reflux and cooled to room temperature. The product IV is separated in the form of crystals, which are washed with ether. Yield 220 mg (89%), m. p. 216° (decomp.).

Characteristic maxima in i. r. 3640—3320, 3160—3140, 3060, 3000, 2950, 2810—2700, 1815, 1795, 1750, 1735, 1715—1695, 1610—1600, 1585—1540, 1485, 1475, 1460, 1440, 1430, 1415—1400, 1375, 1350, 1320, 1290, 1265, 1220, 1190, 1175, 1160, 1150, 1130, 1085, 1030, 995, 900, 855, 835, 815, 800, 760, 735, 710, 690, 520 cm^{-1} .

MS: 247 *m/e* (M^+), the fragmentation pattern is given in Fig. 4.

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO}_4\text{S}$ (247,2)

calcd. C 53.44 H 2.04 N 5.67%

found C 53.37 H 2.10 N 5.49%

The authors are very thankful for the elemental analysis to Dr. R. Tasovac, and for measuring and help in analysis of the MS spectra to Dr. D. Jeremić from the Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade.

ИЗВОД

ХЕМИЈА 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА. VII.
РЕАКЦИЈА 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА СА АНХИДРИДИМА НЕКИХ
ДИКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА

МИРОСЛАВ А. ПЕРГАЛ и КАТАРИНА М. ПОПОВ-ПЕРГАЛ

*Извештај за хемију, Природно-математички факултет у Новом Сагу, њ. бр. 187,
21001 Нови Саг*

До сада је познат само један пример реакције 2,4-диоксотиазолидина са фталанхидридом у присуству ацетанхидрида и триетиламина при чему настаје 5-фталил-2,4-диоксотиазолидин. У нашем раду смо остварили реакцију натријумове соли 2,4-диоксотиазолидина са а) анхидридом њилибарне киселине, б) малеинанхидридом и с) фталанхидридом у ацетону. У прва два случаја добијена је натријумова со 3-(2,4-диоксотиазолидинил)-сулцината односно 3-(2,4-диоксотиазолидинил)-малеата. Реакција са фталанхидридом је дала као производ 5,6-бензо-2,3-(2'-оксо-4'тиазолино-с)-3,4,7 Н-4,7-диоксо-1,3-оксазепин. У раду су предложени механизми реакција. Структура продуката је утврђена помоћу инфрацрвеног и масеног спектра.

(Примљено 25. априла 1977; ревидирано 12. јула 1977)

REFERENCES

1. M. Pergal, K. Popov-Pergal, D. Jeremić (submitted for publication)
2. V. Oskaya, I. Kalvina, *Strukt. Mekh. Deistviya Fiziol. Aktiv. Veshchestv*, **1972**, 91 [Chem Abstr., **78**, 71970 (1973)]

CHEMISTRY OF 2,4-DIOXOTHIAZOLIDINE. VIII. SYNTHESIS OF
 N-ACYL DERIVATIVES OF 2,4-DIOXOTHIAZOLIDINE

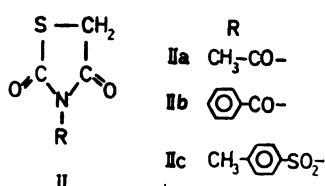
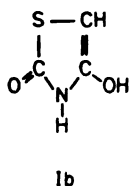
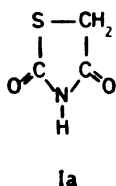
MIROSLAV A. PERGAL and KATARINA M. POPOV-PERGAL

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad, P. O. Box 187, 21001 Novi Sad

(Received 9 May 1977; revised 12 July 1977)

The syntheses of 3-acetyl-2,4-dioxothiazolidine, 3-benzoyl-2,4-dioxothiazolidine, and 3-*p*-tosyl-dioxothiazolidine were performed. The reaction of the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine with corresponding acyl chlorides was applied, *i. e.* with acetyl chloride benzoyl chloride and *p*-toluenesulfochloride. In this way in the first two cases tertiary triacyl amides, and in the third one a certain type of diacyl sulfamide were obtained.

In our previous paper² the possibility was examined of an existence of five tautomeric forms of 2,4-dioxothiazolidine and it has been concluded that the forms Ia and Ib are actually the most frequent ones, since in the reactions of 2,4-dioxothiazolidine with potassium hydroxide^{3,4} or sodium ethoxide⁵ K or Na are obtained at the expense of the proton, which is in 2,4-dioxothiazolidine bound to the atom of nitrogen. In the same work² acetylated derivatives of the enol form of 2,4-dioxothiazolidine were obtained, *e. g.* of 2-oxo-4-hydroxythiazoline-4 (Ib), or its N-sub-



stituted derivatives. In the present paper the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine was used to obtain some N-acyl derivatives. Similar experiments have been done by Turkevich and Yurzhenko⁴ by heating of the solution of the potassium salt in acetone or dimethylformamide with acyl halides. These authors used halides of benzoic, *p*-nitrobenzoic, phenylacetic, and diphenylchloroacetic acids. It was presently of interest to synthesize the to date unknown N-acetyl and N-*p*-tosyl derivatives of 2,4-dioxothiazolidine (IIa and IIc) since they might show some useful biological activity. The N-benzoyl derivative was prepared also, in order to get a correlation with the results of Turkevich and Yurzhenko⁴.

The N-acyl derivatives IIa and IIb could be of interest as typical tertiary triacyl amides and the N-*p*-tosyl derivative IIc as a special type of diacyl sulfamide, where the diacyl rest is represented by the heterocyclic system, which is present in many other biologically active compounds.

* Part VII, see Ref. 1

The present syntheses of the N-acetyl and N-benzoyl derivatives were carried out in ethanol in presence of sodium ethoxide, which forms with 2,4-dioxothiazolidine the corresponding sodium salt *in situ*. For the synthesis of the N-*p*-tosyl derivative acetone was used as a reaction medium, in which separately prepared dry sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine was being suspended. The reaction duration was in all cases 24 hrs at room temperature, what is different from the procedure of Turkevich and Yurzhenko⁴. The structures of the products were established by infrared spectrophotometry and mass spectrometry, combined with elemental analysis.

It was noticed that the obtained derivatives differ in their stability. The N-benzoyl and N-*p*-tosyl derivatives are considerably more stable compared to the acetyl derivative. The latter hydrolyses by influence of air humidity into acetic acid and 2,4-dioxothiazolidine in 10 to 15 days.

EXPERIMENTAL

The melting points are uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 457. Mass spectroscopic analyses were carried out on Varian CH-5 spectrometer.

3-Acetyl-2,4-dioxothiazolidine (IIa)

To a solution of 175 mg (0.0015 mol) of 2,4-dioxothiazolidine in 10 ml of absolute ethanol 1.5 ml solution of sodium ethoxide is added (230 mg Na is dissolved in 10 ml absolute ethanol). The reaction mixture is left to stand 2.5 hrs. After this time, when the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine is formed, 0.11 ml (0.0015 mol) of acetyl chloride is added. Immediately a white precipitate of NaCl is formed. The reaction mixture is kept overnight and then is filtered. The filtrate is evaporated in vacuo and the obtained oily compound solidified into white crystals. The crystals are carefully washed with cold ether. Yield of IIa is 186 mg (78%), m. p. 104°.

Characteristic maxima in i. r. 3470, 3260—3220, 2985, 2940, 2820—2680, 1780, 1760, 1715, 1700, 1685, 1645—1635, 1570, 1555—1530, 1510, 1500, 1400, 1375, 1335, 1325, 1250—1230, 1220, 1215, 1200—1190, 1170—1150, 915, 890, 870—840, 805, 790, 700, 615, 530, 515, 480 cm⁻¹.

MS: 159 (M⁺), 116, 99, 74, 43 *m/e*.

C₆H₈NO₂S (159.2)

calcd. C 37.73 H 3.17 N 8.80%

found C 37.51 H 3.25 N 8.59%

3-Benzoyl-2,4-dioxothiazolidine (IIb)

To a solution of 175 mg (0.0015 mol) 2,4-dioxothiazolidine in 10 ml absolute ethanol 1.5 ml solution of sodium ethoxide prepared as above is added. After 2.5 hrs. 0.176 ml (0.0015 mol) benzoyl chloride is added. The reaction mixture with white precipitate of NaCl is kept overnight and then is filtered. The filtrate is evaporated in vacuo and the obtained oil solidified into white crystals. The product is dissolved in chloroform, filtered and concentrated to crystallization. Yield of IIb is 204 mg (73%), m. p. 98° (it is in agreement with published results⁴).

Characteristic maxima in i. r. 3600—3360, 3200—3100, 3070—3020, 3000, 2980—2930, 2860—2740, 1850, 1780, 1770, 1740, 1730, 1690, 1680, 1660, 1640, 1620, 1600, 1580, 1450, 1405, 1390, 1350—1335, 1315, 1305, 1265—1255, 1250, 1238, 1230, 1180, 1170, 1160, 1030, 1020, 1000, 975, 940, 910, 890, 815, 810, 800, 790, 775, 715, 705, 680, 675, 655, 615, 590, 518, 480, 405 cm⁻¹.

MS: 221 (M⁺), 179, 147, 116, 104, 89, 77, 74 *m/e*.

C₁₀H₇NO₂S (221.2)

calcd. C 54.29 H 3.19 N 6.33%

found C 54.08 H 3.26 N 6.21%

3-p-Tosyl-2,4-dioxothiazolidine (IIc)

To the solution of 117 mg (0.001 mol) 2,4-dioxothiazolidine in 5 ml absolute ethanol 1 ml solution of sodium ethoxide (prepared as above) is added. After 2.5 hrs. the solution is evaporated to dryness and the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine is obtained. This salt is suspended in 10 ml of dry acetone and a solution of 190 mg (0.001 mol) *p*-toluenesulfochloride in 5 ml dry acetone is added. The reaction mixture is stirred for 30 min. and yellow-orange colouring takes place. During this time and during standing overnight the suspension of the sodium salt of 2,4-dioxothiazolidine disappeared and a fine crystalline precipitate of NaCl was formed. After filtration the solution is evaporated in vacuo and the crude product solidified on cooling. The crystals are carefully twice washed with cold ether. Yield of IIc is 222 mg (82%) *m. p.* 205° (decomp.).

Characteristic maxima in i. r.: 3640—3450, 3240—3150, 3070, 2990, 2950, 2920, 2860, 1820, 1775, 1760, 1750, 1710, 1640, 1600, 1500—1490, 1455—1435, 1405, 1385, 1340, 1310, 1295, 1240, 1228, 1195, 1180, 1145, 1130, 1095, 1085, 1045, 1015, 975, 900, 890, 815, 805, 795, 690, 675, 645, 625—605, 565, 550, 530, 510, 480 cm⁻¹.

MS: 271 (M⁺), 253, 228, 197, 155, 116, 91, 74 *m/e*.

C₁₀H₉NO₄S₂ (271.3)

calcd. C 44.27 H 3.34 N 5.16%

found C 44.16 H 3.29 N 5.08%

The authors are very thankful for the elemental analysis to Dr. R. Tasovac, and for measuring and help in analysis of the MS spectra to Dr. D. Jeremić from the Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade.

ИЗВОД

ХЕМИЈА 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА. VIII.
СИНТЕЗА N-АЦИЛДЕРИВАТА 2,4-ДИОКСОТИАЗОЛИДИНА

МИРОСЛАВ А. ПЕРГАЛ и КАТАРИНА М. ПОПОВ-ПЕРГАЛ

*Институт за хемију, Природно-математички факултет у Новом Сагу, њ. њр. 187,
21001 Нови Сад*

У овом раду остварена је синтеза 3-ацетил-2,4-диоксотиазолидина, 3-бензоил-2,4-диоксотиазолидина и 3-*p*-тозил-2,4-диоксотиазолидина реакцијом натријумове соли 2,4-диоксотиазолидина са одговарајућим ацилхлоридима, тј. ацетилхлоридом, бензоилхлоридом и *p*-толуолсулфохлоридом. Тако су у прва два случаја добијени терцијарни триацетиламини а у трећем случају одређен тип диацилсулфамида.

(Примљено 9. маја 1977; ревидирано 12. јула 1977)

REFERENCES

1. M. A. Pergal, K. M. Popov-Pergal, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 9 (1978)
2. K. Popov-Pergal, M. Pergal, D. Jeremić, *Bull. Sci., Sect. A Yougosl.*, **21**, 197 (1976)
3. Chien-Pen Lo, E. Y. Shoroshire, *J. Org. Chem.*, **22**, 999 (1957)
4. N. M. Turkevich, S. A. Yurzhenko, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, Sb. 3, 129 (1971) [*Chem. Abstr.*, **78**, 71981 (1973)]
5. M. A. Pergal, K. M. Popov-Pergal, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 663 (1977)

РАЗЛАГАЊЕ ДЕКСТРАНА ДО ОЛИГОМЕРА У РАСТВОРИМА ХЛОРО- ВОДОНИЧНЕ КИСЕЛИНЕ

БРАНИСЛАВ С. ПЕКИЋ, ЉУБОМИР С. ИЛИЋ и СЛОБОДАН М. ЈОВАНОВИЋ

*Фабрика фармацевтских и хемијских производа „Здравље”, Лесковац и Технолошко-меша-
лурички факултет Универзитета у Београду*

(Примљено 4. маја 1976; ревидирано 1. септембра 1977)

Испитана је кинетика разлагања декстрана ($M=45000$) до олигомера у воденим растворима хлороводоничне киселине на температури од 92°C . Промена степена полимеризације при разлагању декстрана праћена је вискозиметријски и одређивањем крајњих група. Расподела молекулских тежина добијених олигомера декстрана одређивана је гелхроматографом. Пронађено је да се разлагање декстрана у присуству изопропилалкохола одиграва спорије и да се при томе добијају олигомери декстрана са мањим садржајем редукционих група.

УВОД

Декстран је претежно линеарни полисахарид који настаје повезивањем молекула глукозе α -1,6-глукозидном везом. Индустијски се производи из сахарозе помоћу микроорганизама рода *Leucnostonos mesenteroides*¹. Овако добијен декстран има врло велику молекулску тежину, која може да износи и десетине милиона. Највећу практичну примену има декстран малих молекулских тежина у фармацевтској индустрији и то у облику клиничког декстрана са молекулским тежинама од 40 000 и 70 000. Поред клиничког декстрана у фармацевтској индустрији се све чешће користе олигомери декстрана са молекулским тежинама² између 10^3 и 10^4 . Олигомери декстрана се добијају разлагањем декстрана већих молекулских тежина у киселим воденим растворима на повишеној температури. У пракси се показало да се бољи фармацевтски препарати добијају када се за њихову производњу користе олигомери декстрана са што је могуће мањим садржајем редукционих група.

Литературни подаци, који се односе на реакцију разлагања декстрана, а нарочито на разлагање до олигомера су врло оскудни^{2,4}. Због тога су у овом раду приказани резултати испитивања кинетике разлагања декстрана до олигомера у растворима хлороводоничне киселине, као и утицаја присуства изопропилалкохола у реакционој смеси на реакцију разлагања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Разлагање декстрана до олигомера је извођено у трогром балону $V=2000\text{ cm}^3$, који је снабдевен мешалицом и повратним хладњаком. У балон је на собној температури уношен водени раствор декстрана и изопропилалкохола и загреван у термостату до 92°C . При достизању ове температуре у балон је додата жељена количина концентроване хлороводоничне киселине и тај тренутак је рачунат као почетак реакције разлагања декстрана. У предвиђеним временским интервалима из балона су узимане пробе од по 50 cm^3 . Да би се

у узетој проби прекинула реакција разлагања, проба је брзо хлађена смешом леда и соли и неутралисана натријум хидроксидом. Свакој проби декстрана је по удаљавању изопропилалкохола одређивана молекулска тежина и садржај редукционих група.

Молекулска тежина узорака декстрана одређивана је вискозиметријски. За одређивање граничног вискозитетног броја коришћен је нормиран вискозиметар по Ostwald-у⁵. Из граничног вискозитетног броја молекулска тежина је израчунавана преко баждарног односа — M , који је за декстран малих молекулских тежина одредио Mioduszewski⁶

$$M_v = 1,764 \cdot 10^6 [\eta]^{2,82} \quad [dl/g] \quad (1)$$

Садржај редукционих група, као и средња бројна вредност молекулске тежине M_n одређивани су по Somogy-ју⁷. Пре одређивања садржаја редукционих група концентрација декстрана у пробама мерена је колориметријски уз примену антрон-реагенса⁸.

Расподела молекулских тежина добијених олигомера декстрана одређивана је помоћу гелхроматографа. За фракционисање је коришћена колона дужине 60 cm са пречником од 1 cm. Колона је пуњена узорцима умреженог декстрана G-25 и G-50. Као елуент коришћена је дестилисана вода. Колона је баждарена глукозом, сахарозом, рафинозом и уском фракцијом декстрана T-10. G-25, G-50 и T-10 су производи фирме Pharmacia Fine Chemicals — Шведска.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Прелиминарна испитивања кинетике разлагања декстрана у растворима хлороводоничне киселине показала су да присуство метил-, етил- и изопропилалкохола у реакционој смеси утиче како на брзину разлагања тако и на садржај редукционих група у производу реакције. Олигомери декстрана са најмањим садржајем редукционих група настају када се реакција разлагања изводи у присуству изопропилалкохола. Стога су извршене детаљна испитивања утицаја концентрације изопропилалкохола (5, 10, 15 и 20%) у реакционој смеси на брзину разлагања и садржај редукционих група у насталим олигомерима декстрана. Разлагање је извођено на температури од 92°C, при концентрацији хлороводоничне киселине од 0,08, 0,15 и 0,30 mol/l и концентрацији декстрана од 20%. Ток разлагања је праћен вискозиметријски као што је то описано у експерименталном делу. Из израчунате молекулске тежине узорака, уз претпоставку да је неуједначеност $U = M_w/M_n - 1 = 1$ и да се не мења током реакције разлагања декстрана, израчунавана је средња бројна вредност степена полимеризације.

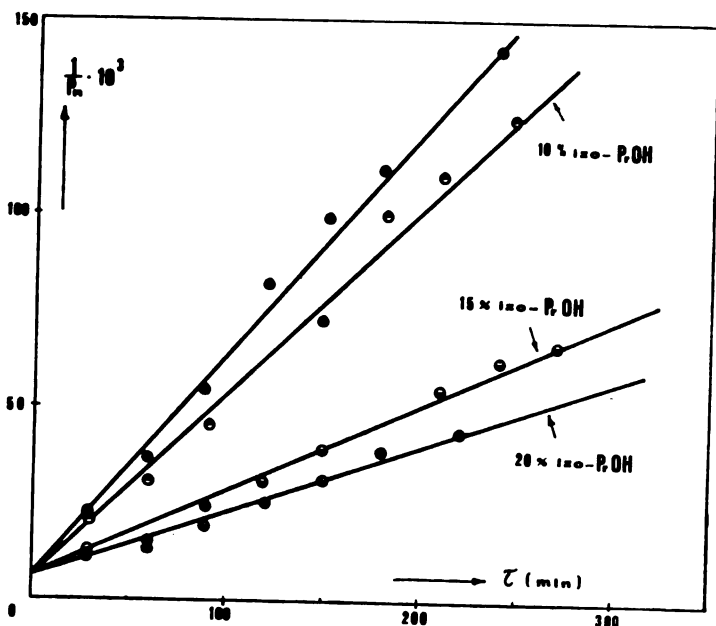
На слици 1 су приказани резултати испитивања утицаја концентрације изопропилалкохола на брзину разлагања декстрана ($M = 45\,000$) у облику зависности реципрочне вредности степена полимеризације $1/P_n$ од времена разлагања. Као што се са слике 1 види у свим случајевима је добијена праволинијска зависност. То значи, да је вероватноћа раскидања свих α -1,6-глукозидних веза у молекулу декстрана иста и да се промена степена полимеризације са временом може приказати Ekenstam-овом једначином⁹

$$1/P_n - 1/P_{0n} = k t \quad (2)$$

у којој је: P_{0n} — степен полимеризације узорка пре разлагања, P_n — степен полимеризације узорка после времена разлагања t и k — константа брзине реакције разлагања декстрана.

Према једначини (2) нагиби правих на слици 1 представљају вредности константи брзине реакције разлагања декстрана под наведеним условима

испитивања. У табели I су приказане бројне вредности константи брзине разлагања декстрана одређене са слике 1. Поред ових резултата у табели I су приказане и константе брзине одређене при разлагању декстрана на тем-



Слика 1. Abb.

Разградња декстрана у присуству различитих концентрација изопропилалкохола; $t = 92^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{dex}} = 20\%$; $C_{\text{HCl}} = 0,08 \text{ mol/l}$

Abbauverlauf von Dextran bei verschiedenen Isopropanol-konzentrationen; $t = 92^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{Dex}} = 20\%$; $C_{\text{HCl}} = 0,08 \text{ Mol/l}$.

ператури од 92° и концентрацијама киселине од 0,15 и 0,30 mol/l. Добијени резултати указују да брзина разлагања декстрана опада са порастом концентрације изопропилалкохола у реакционој смеси.

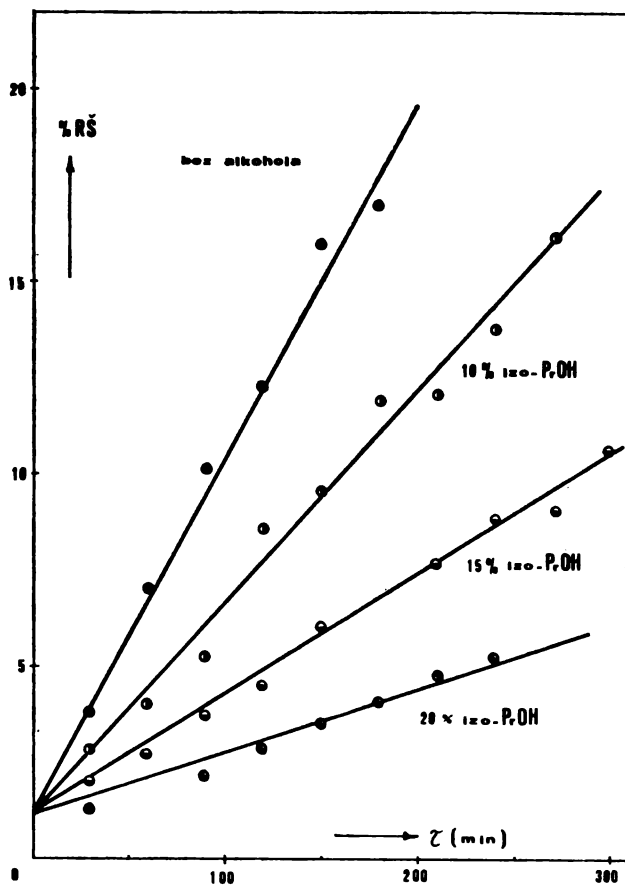
ТАБЕЛА I TABELLE

Вредности константи брзине реакције разградње декстрана при различитим концентрацијама изопропилалкохола и хлороводоничне киселине — $k \cdot 10^4 [\text{min}^{-1}]$ ($t = 92^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{dex}} = 20\%$)

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Dextranabbaus bei verschiedenen Isopropanol- und HCl-konzentrationen. ($t = 92^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{Dex}} = 20\%$)

Концентрација изопропилалкохола [%]	C_{HCl} [mol/l]		
	0,08	0,15	0,30
0	5,50	7,20	11,30
10	4,73	—	—
15	2,20	—	—
20	1,66	—	—

Узорцима декстрана је при праћењу реакције разлагања поред молекулске тежине одређиван и садржај редуccionих група (редуccionих шећера — РШ). На слици 2 приказано је како се мења садржај редуccionих група у узорцима декстрана при разлагању чији је ток приказан на слици 1. Садржај редуccionих група у узорцима декстрана расте са временом разлагања праволинијски. Нагиб добијених правих је утолико мањи уколико је већа концентрација изо-пропилалкохола у реакционој смеси. Овако приказани резултати могу да



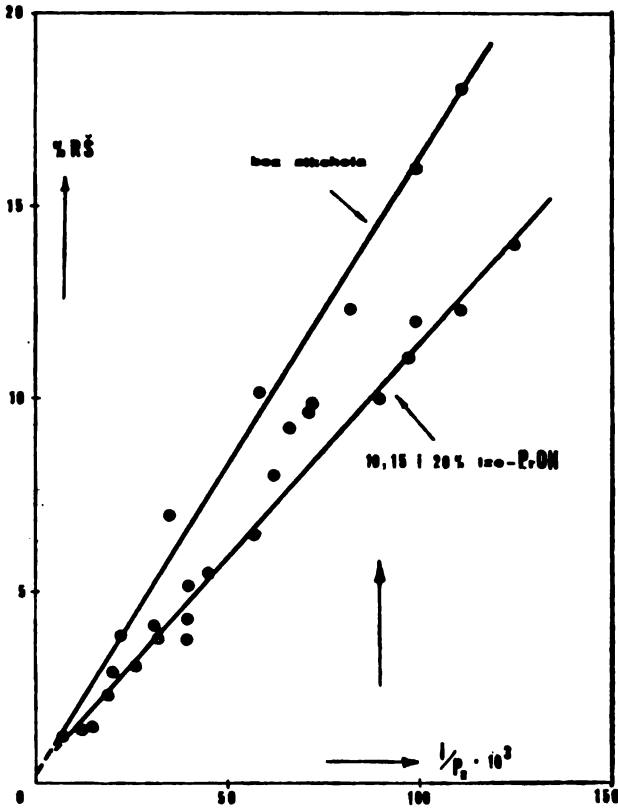
Слика 2. Abb.

Промена садржаја карбонилних група (РШ) у декстрану током разградње при различитим концентрацијама изо-пропилалкохола; $t=92^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{dex}}=20\%$; $C_{\text{HCl}}=0,08 \text{ mol/l}$.

Die Änderung des Carbonylgehalts (RŠ) in Dextran während des Abbaues bei verschiedenen Isopropanolkonzentrationen; $t=92^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{Dex}}=20\%$; $C_{\text{HCl}}=0,08 \text{ Mol/l}$.

наведу на закључак да је за добијање олигомера декстрана са малим садржајем редуccionих група разлагање потребно изводити у присуству 20% изо-пропилалкохола. Реалан увид у настајање редуccionих група током разлагања дек-

страна се добија када се прикаже садржај насталих редукционих група у зависности од реципрочне вредности степена полимеризације, односно, броја раскинутих α -1,6-глюкозидних веза у узорцима декстрана. Оваква зависност за разлагање декстрана без и у присуству 10, 15 и 20% изопропилалкохола приказана је на слици 3. Права са већим нагибом представља резултате добијене при разлагању декстрана без присуства изопропилалкохола, а под условима наведеним уз слику 1. Када су у дијаграм унети резултати добијени при разлагању декстрана у присуству 10, 15 и 20% изопропилалкохола констатовано је да све тачке леже на једној правој, што практично значи да повећање концентрације изопропилалкохола у реакционој смеси преко 10% не утиче на садржај редукционих — алдехидних група у производима разлагања.



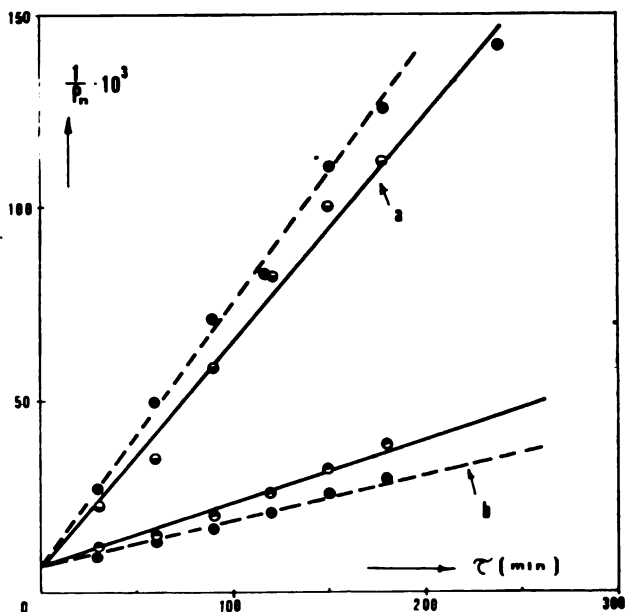
Слика 3. Abb.

Зависност садржаја карбонилних група (RŠ) од $1/P_n$ при разградњи декстрана (према резултатима са слика 1 и 2).

Abhängigkeit des Carbonylgehalts (RŠ) von $1/P_n$ beim Dextranabbau (nach den Messpunkten von Abbildungen 1 und 2 berechnet).

Резултати приказани на сликама 1 и 3 указују да повећање концентрације изопропилалкохола у реакционој смеси преко 10% утиче само на смањење

брзине разлагања. До сада коришћене средње бројне вредности степена полимеризације P_n узорака декстрана израчунаване су из вискозиметријски одређене вредности молекулских тежина. Међутим, вредности степена полимеризације P_n могу да се по Somogy-ју израчунају и из података добивених при одређивању садржаја крајњих редукционих група у узорцима декстрана. На слици 4 приказане су реципрочне вредности степена полимеризације, израчунате на оба начина за узорке добивене разлагањем декстрана без и у присуству 20% изопропилалкохола под стандардним условима од времена разлагања. Испрекиданим линијама су на слици 4 приказане зависности добивене



Слика 4. Abb.

$1/P_n - \tau$ дијаграм за разградњу декстрана: а) без додавања изопропилалкохола, б) уз додавање 20% изопропилалкохола. — вредности P_n рачунате из вискозиметријских мерења, - - - вредности P_n рачунате за исте узорке по Somogy-ју. ($t=92^\circ\text{C}$; $C_{\text{dex}}=20\%$; $C_{\text{HCl}}=0,08 \text{ mol/l}$)

$1/P_n - \tau$ Diagramm für Dextranabbau: а) ohne Isopropanolzugabe, б) Zugabe 20% von Isopropanol. — P_n — Werte wurden aus viskosimetrischen Messungen bestimmt, - - - P_n — Werte wurden nach Somogy bestimmt. ($t=92^\circ\text{C}$; $C_{\text{Dex}}=20\%$; $C_{\text{HCl}}=0,08 \text{ Mol/l}$)

рачунањем степена полимеризације из садржаја редукционих група у узорцима декстрана, а пуним линијама зависности добивене рачунањем степена полимеризације за исте узорке из вискозиметријских мерења.

За разлагање декстрана без присуства изопропилалкохола непрекидана линија лежи изнад пуном линијом извучене праве. То значи, да је у овоме случају вредност P_n узорака декстрана рачуната по Somogy-ју мања од вред-

ности P_n одређиване вискозиметријски. Овакви резултати указују да при разлагању декстрана под наведеним условима или настаје више малих молекула него што то одговара статистичкој разградњи или долази до отварања прстена молекула глукозе при чему настаје већи број редукционих — алдеhidних група по молекулу декстрана. Када се разлагање изводи у присуству изопропилалкохола садржај редукционих група у узорцима декстрана се смањује и требало би очекивати да се смањи разлика између бројних вредности степена полимеризације одређиваних на различите начине. Супротно очекивању, у овом случају испрекидана линија лежи испод пуном цртом извучене линије. Степен полимеризације узорака декстрана P_n одређен по Somogy-ју је већи од израчунатог из вискозиметријских мерења. Ова разлика је вероватно условљена усвајањем велике вредности за неуједначеност ($U=1$) при рачунању P_n из вискозиметријски одређене молекулске тежине.

Са слике 3 се може видети да при разлагању декстрана до степена полимеризације $P_n=11$ у присуству изопропилалкохола настали олигомери декстрана имају 5% мањи садржај редукционих група од олигомера декстрана добивених при разлагању без присуства изопропилалкохола у реакционој смеси. Да би се утврдило, да ли је разлика у садржају редукционих група последица разлике у расподели молекулских тежина или отварања прстена глукозе у молекулу декстрана, два узорка декстрана, добивена разлагањем декстрана до исте вискозиметријски одређене молекулске тежине и то један без а други у присуству 10% изопропилалкохола, су под истим условима фракционисани помоћу гелхроматографа. Као резултат фракционисања добијене су две идентичне елуционе криве, што указује, да су и криве расподеле молекулских тежина у оба узорка идентичне. Према томе, разлика у садржају редукционих група у испитиваним узорцима декстрана сигурно није последица разлике у расподели молекулских тежина, већ је условљена настајањем две или више редукционих група на неким молекулима олигомера декстрана у случају када се разлагање изводи без присуства изопропилалкохола. Ови резултати указују да при разлагању декстрана до олигомера у растворима хлороводоничне киселине не долази само до хидролитичког раскидања α -1,6-глукозидних веза већ и до оксидативних промена на молекулу декстрана.

Приказани резултати показују да при разлагању декстрана до олигомера у растворима хлороводоничне киселине присуство изопропилалкохола у реакционој смеси до 10% смањује брзину разлагања декстрана као и садржај редукционих група у производу разлагања. Повећање концентрације изопропилалкохола изнад 10% нема више утицаја на садржај редукционих група у производима разлагања, али и даље успорава брзину разлагања. Добијени резултати не дају могућност за тумачење механизма дејства изопропилалкохола на реакцију разлагања декстрана у киселим воденим растворима, али дозвољавају да се претпостави да се молекули изопропилалкохола вероватно на неки начин вежу на најреактивније атоме угљеника у молекулу глукозе (C_2 и C_3) и на тај начин отежавају отварање глукозидних прстенова и настајање више редукционих група по молекулу декстрана.

ZUSAMMENFASSUNG

DEXTRANABBAU BIS ZU OLIGOMEREN IN WÄSSERIGEN HCl-LÖSUNGEN

BRANISLAV S. PEKIĆ, LJUBOMIR S. ILIĆ und SLOBODAN M. JOVANOVIĆ

Fabrik für pharmazeutische und chemische Erzeugnisse „Zdravlje“, Leskovac und Technologisch-metallurgische Fakultät, Universität in Belgrad

Die Kinetik des hydrolytischen Abbaues von Dextran ($M=45000$) bis zu Oligomeren wurde in wässrigen HCl — Lösungen untersucht. Die Abnahme des Polymerisationsgrades während des Dextranabbaues wurde durch viskosimetrische Messungen sowie durch Bestimmung von Endgruppen verfolgt. Die Molekulargewichtsverteilung von Abbauprodukten wurde durch Gelchromatographie bestimmt. Es wurde nachgewiesen, daß die Abbaureaktion in Gegenwart von Isopropanol mit kleineren Geschwindigkeit verläuft und daß die entstandene Abbauprodukte weniger Aldehydgruppen enthalten. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des hydrolytischen Dextranabbaues wurde bei 92°C und verschiedenen Isopropanol- (10, 15 und 20%) sowie HCl — Konzentrationen (0,08, 0,15 und 0,30 Mol/l) bestimmt.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Neely, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, **15**, 3241 (1960)
2. А. Д. Вирник, К. П. Хомяков, И. Ф. Скокова, *Успехи химии*, **44**, 341 (1960)
3. I. A. Wolff, R. L. Mellies, R. L. Lohmer, N. N. Hellman, S. P. Rogovin, P. R. Watson, J. W. Sloan, B. T. Hofreiter, B. E. Fischer, C. E. Rist, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2605 (1954)
4. I. A. Wolff, C. L. Mehlretter, R. L. Mellies, P. R. Watson, B. T. Hofreiter, P. L. Patrick, C. E. Rist, *Ibid.*, **46**, 370 (1954)
5. G. V. Schulz, H. J. Cantow, *Macromol. Chem.*, **13**, 71 (1954)
6. J. Z. Mioduszewski, *Polski tygodnik lekarski*, **24**, 1048 (1969)
7. M. Y. Somogy, *J. Biol. Chem.*, **160**, 61 (1945)
8. T. A. Scott, E. H. Melvin, *Anal. Chem.*, **25**, 1656 (1953)
9. A. A. Ekenstam, *Ber.*, **69**, 549 (1936)

МЕХАНИЗАМ ЕКСЦИТАЦИЈЕ КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА МАНГАНА(II) СА КВАТЕРНЕРНИМ АМОНИЈУМОВИМ СОЛИМА

ИЛИЈА Ђ. БУРИЋ, КОСТА И. НИКОЛИЋ и АЛЕКСАНДАР Ђ. АЛЕКСИЋ

Испитивањим за физику, њ. бр. 57, 11001 Београд

(Примљено 31. маја 1977)

Испитивани су ексцитациони спектри једињења манган(II) бромида са тетраметиламонијум и тетрастиламионијум бромидом. Утврђено је да постоје два типа ових једињења; са тетраедарском и октаедарском конфигурацијом манган (II) јона. За интерпретацију ових спектра коришћена је теорија лигандног поља. Одређени су Racah-ови параметри B и C и параметар јачине лигандног поља 10Dq. Претпостављено је да фосфоресценција настаје прелазом ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$.

УВОД

У циљу проучавања разних јона и радикала на оптичке спектре комплексних једињења мангана(II) извршили смо велики број испитивања на разноврсним структурама ових комплекса¹⁻¹¹. За квантитативну интерпретацију ексцитационих спектра користили смо теорију лигандног поља, а теорија конфигурационих кривих коришћена је у интерпретацији емисионих особина.

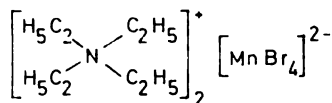
Манган(II) јон са својом електронском конфигурацијом ($t^3_{2g}e_g^2$) проузрокује појаве као што су фосфоресценција, триболуминесценција и др. Сви ови феномени су условљени структуром једињења у коме се овај јон налази, а на њих утичу и други јони и радикали из прве и друге координационе сфере комплекса.

Тетраметил- и тетрастиламионијачни јони имају такав распоред алкил радикала у мангановом комплексном једињењу који је врло интересантан за испитивање њихових утицаја на оптичке особине. У ранијем раду¹¹ испитиване су фотолуминесцентне особине ових једињења, а у овом раду изучавали смо механизам ексцитације у зависности од структуре.

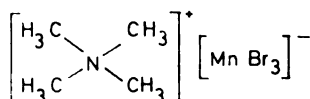
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Једињење манган(II) бромида са тетрастиламионијум бромидом — $(TEA)_2MnBr_4$ — синтетизовано је узимањем количина ових једињења у стехиометријском односу и растварањем у метанолу. Кристализацијом се добијају врло лепо кристали који имају зелену луминесценцију. Код ових једињења однос између кватернерне соли и манган(II) бромида био је 2 : 1. Синтетизована су и једињења манган(II) бромида са тетраметиламонијум бромидом — $(TMA)MnBr_3$. Код ових једињења однос између кватернерне амонијачне соли и манган(II) бромида је 1 : 1. Ова једињења се добијају растварањем у метанолу стехиометријских коли-

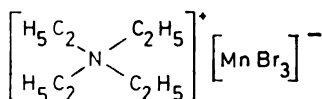
чина манган(II) бромида и одговарајуће кватернерне амонијумове соли. Добивени кристали имају црвену луминесценцију. Структурне формуле испитиваних једињења су:



Тетраетиламонијум бромид са манган(II) бромидом — (TEA)₂MnBr₄,



тетраметиламонијум бромид са манган(II) бромидом — (TMA)MnBr₃



и тетраетиламонијум бромид са манган(II) бромидом — (TEA)MnBr₃.

Експитациони спектри мерени су на „Aminco-Bowman” спектрофотофлуориметру на температури течног азота. Спектри су кориговани^{12,14} на спектралну расподелу ксенонске лампе тако да ординате представљају релативан број кваната по јединици фреквентног интервала, док су апсцисом приказани таласни бројеви. Спектар је разлаган на гаусијане¹⁵⁻¹⁷ аутоматском анализом на електронском рачунару, тако да сваком експитационом прелазу одговара један гаусијан. За сваку траку одређени су: положај максимума, интензитет, полуширина и површина испод гаусијана (релативан број кваната апсорбованих тим прелазом), а у табели је приказан само положај максимума. Одступање експерименталних и израчунатих (фитованих) вредности не прелази 10%.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

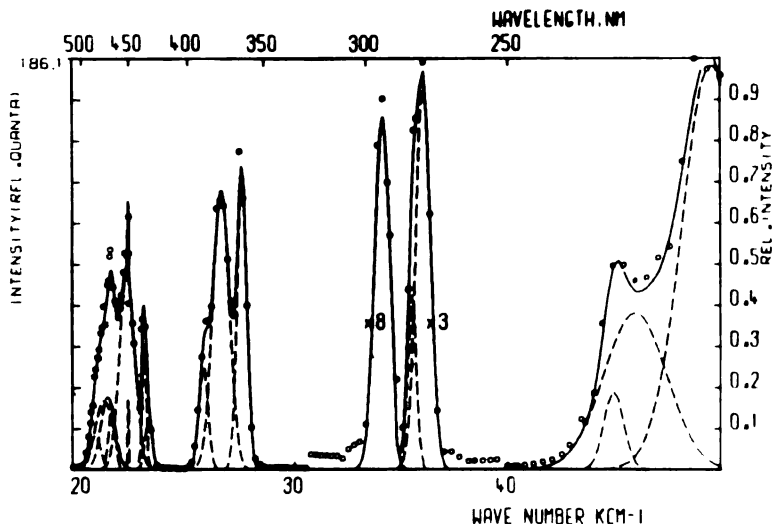
Код испитиваних комплексних једињења мангана(II) јављају се две врсте емисионих спектара. Спектри са максимумом у зеленом делу спектра потичу од једињења у коме је однос између кватернерне амонијумове соли и манган(II) јона 2 : 1, а ако је овај однос 1 : 1 максимум је у црвеном делу спектра.

Спектрална расподела код емисионих спектара понаша се по извесним законитостима приказаних у теорији конфигурационих кривих¹¹ која је примењена у објашњењу механизма фотоемисије. Како је емисиона релаксација најспорији процес она се одвија са најнижег побуђеног нивоа на основни што значи да се и црвена и зелена луминесценција ових комплекса јавља као последица прелаза ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$. Овај емисиони прелаз забрањен је по мултиплетности због чега се споро одвија условљавајући појаву фосфоресценције.

За објашњење узрока појаве ових различитих фотолуминесценција добијених при истом прелазу, проучавали смо експитационе спектре. За

њихову квантитативну интерпретацију користили смо матрице лигандног поља, Racah-ове параметре и Orgel-ов дијаграм.

Посматрани и израчунати положаји максимума трака спектра испитиваних једињења приказани су у табели. Такође су приказане и одговарајуће вредности Racah-ових параметара B и C као и $10Dq$. На слици је приказан ексцитациони спектар једињења $(TEA)_2MnBr_4$. У спектру су карактеристичне $d-d$ траке које се јављају због прелаза из основног секстетног стања 6S у



Слика 1. Figure

Ексцитациони спектар једињења $(TEA)_2MnBr_4$ на 77 К. Кружићима су представљене експерименталне вредности. Испрекиданом линијама су представљени гаусијани добивени аутоматском анализом, а пуна линија је фитован спектар добивен слагањем свих гаусијана. Слика је нацртана на плотеру рачунара IBM 360.

Excitation spectrum of the $(TEA)_2MnBr_4$ compound at a temperature of 77 K. Open circles refer to experimental values. Gaussians obtained by an automatic analysis are represented by dashed lines, while the solid line is a fitted spectrum obtained by a superposition of all the Gaussians. The drawing was drawn on the plotter of an IBM 360 computer.

квартетна побуђена стања 4G , 4P , 4D и 4F . Сви ови термови се под утицајем јачине лигандног поља цепају, чиме се број прелаза повећава. Распоред, облик и растојања између трака, као и израчуната вредност за параметар јачине лигандног поља $10Dq$ и Racah-ови параметри B и C указују на тетраедарску структуру манган(II) јона код ових једињења што изазива појаву зелене луминесценције при прелазу ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$. У ранијем раду ¹¹ израчуната је вредност, на основу теорије конфигурационих кривих, положаја максимума траке ${}^4T_1({}^4G)$ која је износила 470 nm. Експериментална вредност, коју смо овде добили, износи 471,4 nm што се добро слаже са израчунавом вредношћу.

ТАБЕЛА I TABLE

Експерименталне и израчунаше вредности положаја максимума трака у екситационим спектрима испитиваних једињења, вредности Рака-ових параметара B и C и параметар јачине кристалног поља $10Dq$. Све вредности су даје у cm^{-1} .

Experimental and calculated values of band peak positions in the excitation spectra of the compounds observed, and calculated values of the Racah parameters B and C and crystal field strength parameter $10Dq$. All the values are expressed in cm^{-1} .

Ниво Level	$(\text{TEA})_2\text{MnBr}_4$		$(\text{TMA})\text{MnBr}_3$		$(\text{TEA})\text{MnBr}_3$	
	посм. obs.	изр. calc.	посм. obs.	изр. calc.	посм. obs.	изр. calc.
${}^4T_1({}^4G)$	20638				18333	
	21072	21097	18247	18422	18601	18209
	21215		19206		19039	
	21405					
${}^4T_2({}^4G)$			21588		21272	
	22122	22260	21754	21274	21158	21236
	22176		22505		22073	
					22436	
${}^4A_1, {}^4E({}^4G)$					23512	
	22912	22689	23288	23258	24201	23520
	23122				24589	
${}^4T_2({}^4D)$	25711	25914	26482	26018	26760	26233
			26777			
${}^4E({}^4D)$	26538	26505	27296	27555	27883	27867
			27757		27887	
${}^4T_1({}^4P)$	27523	29347	29891	32219	30221	32769
			31553			
${}^4A_1({}^4F)$	36030	36127	37349	37479	37880	37896
${}^4T_1({}^4F)$	—	36323	39047	38452	39556	39019
					40763	
${}^4T_2({}^4F)$	—	37147	40888	41027	42011	41814
			32739			
	34118		34757		31581	
	35495		36402		33458	
неозначене unassigned	44978		42608		34600	
	45971		42982		36051	
	49542		45259			
B	545		610		621	
C	3448		3437		3462	
$10Dq$	3500		7300		7800	

Положаји максимума трака екситационих спектра испитиваних једињења са црвеном луминесценцијом приказани су у табели. Код ових спектра растојање између трака је много веће него код комплекса са зелим луминесценцијом. Слабији интензитет трака, него код комплекса са тетраедарском координацијом манган(II) јона, указује да су правила забране прелаза између термова различите мултиплетности више испуњена код ових једињења, што је последица симетрије потенцијалног поља манган(II) јона. Оба комплекса са црвеном луминесценцијом могу се посматрати као појединачни бескрајно линеаран ланац у кристалној решетци. Катјон $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ односно $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ове решетке раздваја $(-\text{MnBr}_3-)$ ланац. Изоловани $(-\text{MnBr}_3-)$ ланац може да буде схваћен као једнодимензионална кристална решетка са троуглом састављеном од бромових атома¹⁸.

Израчунате вредности за $10Dq$ и Racah-ових параметара B и C указују да ова једињења имају октаедарску структуру што и условљава појаву црвене луминесценције.

Спектар (ТМА)MnBr₃ садржи мањи број максимума у односу на исти спектар (ТЕА)MnBr₃. Појава већег броја максимума и трака код свих испитиваних једињења не може се у потпуности објаснити преко постојеће теорије лигандног поља јер по овом теоријском моделу спин-орбитална интеракција није узета у обзир. Препостављамо да ови максимуми могу да се јаве као последица ове интеракције или деформације кристалне решетке. Присуство радикала ван координационе сфере такође могу да утичу на симетрију лигандног поља.

Између израчунатих и експерименталних вредности добијених за положаје максимума постоји сасвим добро слагање изузев код максимума траке ${}^4T_1({}^4P)$ где се јавља знатно веће одступање експерименталних вредности од оних које су добијене по Orgel-овом дијаграму.

S U M M A R Y

THE MECHANISM OF EXCITATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF MANGANESE(II) WITH QUATERNARY AMMONIUM SALTS

ILIJA Đ. BURIĆ, KOSTA I. NIKOLIĆ and ALEKSANDAR Đ. ALEKSIĆ

Institute of Physics, P. O. Box 57, 11001 Belgrade

Complex compounds of manganese(II) bromide with tetramethylammonium bromide and tetraethylammonium bromide were synthesized, and their excitation spectra, recorded at liquid nitrogen temperature, were analyzed. From the shape of these spectra and band positions, it has been established that the compound of tetraethylammonium bromide with manganese(II) bromide, in which the ratio of the quaternary salt to manganese(II) ion is 2 : 1, has a tetrahedral configuration, which brings about the phenomenon of a green luminescence. Complex compounds in which this ratio is 1 : 1 have an octahedral configuration and exhibit a red luminescence. The excitation spectra were interpreted in terms of the ligand field theory. The Racah parameters B and C as well as the crystal field strength parameter $10Dq$ were calculated. Calculated values of band positions in the spectra of all the compounds investigated are in good agreement with those obtained experimentally. The phosphorescence is assumed to arise from the ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ transition.

(Received 31 May 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nikolić, H. Payen de la Garanderie, S. Šljivić, *Compt. rend.*, **250**, 1143 (1960)
2. K. Velašević, S. Šljivić, K. Nikolić, *Ibid.*, **257**, 3855 (1963)
3. I. Burić, K. Nikolić, K. Velašević, *Fizika*, **1**, 81 (1968)
4. I. Burić, K. Nikolić, K. Velašević, *Zh. prikl. spekt.*, **11**, 304 (1969)
5. I. Burić, K. Nikolić, D. Curie, *Compt. rend.*, **B271**, 962 (1970)
6. I. Burić, K. Nikolić, K. Velašević, *Czech. Phys.*, **B21**, 917 (1971)
7. I. Burić, K. Nikolić, *Fizika*, **5**, 27 (1973)
8. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Phys. stat. sol. (b)*, **64**, 581 (1974)

9. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Fizika*, **6**, 165 (1974)
10. I. Burić, K. Nikolić, A. Aleksić, *Czech. Phys.* **B27**, 224 (1977)
11. K. Nikolić, F. Lignou, H. Payen de la Garanderie, *J. Luminescence*, **8**, 137 (1973)
12. E. Lippert, W. Nägele, L. Seibold-Blankenstein, U. Steiger, W. Voss, *Z. anal. Chem.*, **170**, 1 (1959)
13. C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst*, **85**, 587 (1960)
14. H. V. Drushel, A. L. Sommers, R. C. Cox, *Anal. Chem.*, **35**, 2166 (1963)
15. И. Бурић, К. Николић, А. Алексић, Саопштење на 6. Конгресу мат. физ. и астр., Нови Сад 1975., Билтен I, стр. 32
16. И. Славић, А. Алексић, И. Бурић, Саопштење на 5. југословенском симпозијуму о физици кондензоване материје, Сарајево 1976.
17. L. Stolarczyk, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1855 (1958)
18. B. Morosin, E. J. Graeber, *Acta Cryst.*, **23**, 766 (1967)

DIPOLE MOMENTS OF SOME DIALKYL KETONES

DORĐE M. PETKOVIĆ, MILANKA S. PAVLOVIĆ and ANITA V. KOBAS

Chemical Dynamics Laboratory, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, 11001 Belgrade

(Received 9 February 1976; revised 5 September 1977)

Dipole moments of dimethyl (DMK), diethyl (DEK), di-*n*-propyl (DPK), and di-*n*-butyl ketone (DBK) have been determined in *n*-hexane, cyclohexane, benzene and carbon tetrachloride solutions. The values of these dipole moments have been interpreted by the Müller equation and approximated to the values in the gaseous state. So obtained dipole moments of the ketones in the gaseous state, DMK (2.72), DEK (2.63), DPK (2.61), and DBK (2.60) given in the parenthesis in Debye units, have been correlated by the Hammett equation. A slight decrease of the polarity of the ketones with the lengthening of alkyl radicals has been noticed. The value of the dipole moment of carbonic acid (4.4 in Debye units) has been deduced from that correlation.

INTRODUCTION

Published values¹ of the dipole moment of a dialkyl ketone are insufficient for a systematic study of the solvent effect and the influence of the length of ketones alkyl radicals on the dipole moment. Factors that contribute to the dispersion in the published values of a particular ketone are the nature of the solvent used and the differences in experimental techniques and the method of calculation of the dipole moments.

The aim of our investigation has been the determination of dipole moments of some dialkyl ketones in different solvents under the same experimental solutions. It has had to lead to a possibility of studying the dependence of the values of the dipole moments on the kind of solvents and the length of the alkyl radicals of the ketones.

EXPERIMENTAL AND RESULTS

A dipolmeter DM 01 from Wissenschaftlich Technische Werkstätten Weilheim/Oberbayern, West Germany, with the measuring frequency of 2.0 megacycles, was used for measuring the dielectric constants of the solutions. The refractive indices of the solutions were measured with an Abbé refractometer, Carl Zeiss, Jena, GDR, with a sodium light source, and their densities with a digital precision densimeter DMA 02C, Anton Paar KG, Graz, Austria.

All experiments were carried out at $20.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$, using an ultra-thermostat, Messgeräte-Werk Lauda/Tauber, West Germany, equipped with a Lauda temperature regulator R 52 electronic.

Dimethyl (DMK), diethyl (DEK), di-*n*-propyl (DPK) and di-*n*-butyl (DBK) obtained from the Fluka Co., Switzerland, were purified by fractional distillation under reduced pressure. The middle fractions were kept in dark bottles and dried over Linde, Type 4A, molecular sieves. The solvents used, all from the BDH, England, were further purified by vacuum distillation and dried over Linde, Type 4A, molecular sieves. The preparation of the solutions was done in a dry box in presence of phosphorus pentoxide.

Dielectric constants, specific volumes and the squares of refractive indices of ketone solutions were linear functions of ketone weight fractions, w_2 , over the whole concentration range investigated: $w_2 = (5-50) \times 10^{-4}$ for dielectric constant and density measurements and $w_2 = (50-500) \times 10^{-4}$ for refractive index measurements. The slopes and the intercepts of these lines were determined graphically. About ten solutions of different ketone concentrations were used for each investigated system.

Dipole moment values, μ , were calculated using the equation⁵

$$\mu = 0.01281 \times 10^{18} \sqrt{(P_{2\infty} - R_{2\infty}) T}. \quad (1)$$

For calculation of molar polarization at infinite dilution, $P_{2\infty}$, the Halverstad and Kumler procedure² was used. Molar refraction, $R_{2\infty}$, was determined by the same procedure, but putting $\epsilon = n^2$. No correction was made for atomic polarization on the grounds that it is small or partially compensated by the use of the sodium light source, since the refractive index measurements are somewhat above extrapolated "zero-frequency" values.

The values of slopes of linear graphs of dielectric constants (α), specific volumes (β), and squares of refractive indices (γ) of dialkyl ketones against weight fractions of the ketones, along with those of dipole moments, given in Debye units, of dialkyl ketones investigated are shown in the Table 1. Dielectric constants (ϵ_1), specific volumes (v_1), and the squares of refractive indices (n_1) of pure solvents, obtained as the intercepts of the linear graphs, are also included.

DISCUSSION

The values of the dipole moments of a particular ketone, determined in different solvents, are rather close but a certain change of the values could be noticed in the function of the dielectric constant of the solvents. It is worth trying to correlate these values by the Mueller empirical equation²,

$$\mu_s = \mu_0 [1 - C(\epsilon_1 - 1)^2]. \quad (2)$$

Here μ_s and μ_0 are the apparent dipole moments in the solution and in the vapour state, respectively, C is an empirical constant and ϵ_1 is the dielectric constant of the solvent. The dipole moments of the ketones, interpreted by eq. (2), are shown in Fig. 1. Extrapolation of the straight lines, fitting the points in Fig. 1, to $\epsilon_1 = 1$,

TABLE I
The measured physical properties of dialkyl ketones and calculated dipole moments, μ , given in Debye units, at $20.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$.

Ketone	Solvent	ϵ_1	v_1	n_D^{20}	α	β	γ	R_{100}	P_{100}	μ
Dimethyl	hexane	1.8800	1.5155	1.8906	9.50	-0.144	-0.038	17.58	175.17	2.75
	cyclohexane	2.0143	1.2878	2.0323	11.41	0.092	-0.184	17.98	179.13	2.78
	benzene	2.2744	1.1403	2.2501	14.32	0.134	-0.464	16.59	177.80	2.79
Diethyl	carbon tetrachloride	2.2313	0.6279	2.1310	26.57	0.613	-0.500	16.58	183.34	2.83
	hexane	1.8775	1.5157	1.8904	5.78	-0.258	0.027	25.51	175.10	2.68
	cyclohexane	2.0142	1.2858	2.0357	7.01	-0.023	-0.134	25.18	172.02	2.66
Dipropyl	benzene	2.2733	1.1403	2.2524	8.81	0.070	-0.354	24.94	173.22	2.67
	carbon tetrachloride	2.2259	0.6277	2.1345	16.50	0.582	-0.376	25.03	180.10	2.73
	hexane	1.8760	1.5157	1.8906	4.43	-0.278	0.087	35.34	185.04	2.68
Dibutyl	cyclohexane	2.0145	1.2858	2.0340	5.28	-0.020	-0.083	34.80	180.82	2.65
	benzene	2.2732	1.1403	2.2524	6.60	0.089	-0.330	34.21	182.97	2.68
	carbon tetrachloride	2.2268	0.6278	2.1345	12.46	0.598	-0.288	34.79	190.57	2.74
Dibutyl	hexane	1.8813	1.5152	1.8906	3.69	-0.301	0.131	45.13	197.60	2.71
	cyclohexane	2.0148	1.2858	2.0349	4.34	-0.038	-0.050	43.84	192.59	2.67
	benzene	2.2737	1.1403	2.2521	5.55	0.081	-0.291	43.32	199.63	2.74
Dibutyl	carbon tetrachloride	2.2261	0.6277	2.1345	10.30	0.592	-0.232	43.98	204.80	2.78

leads to the dipole moments of the ketones which could be assumed to approximate their values in the vapour state (Table II).

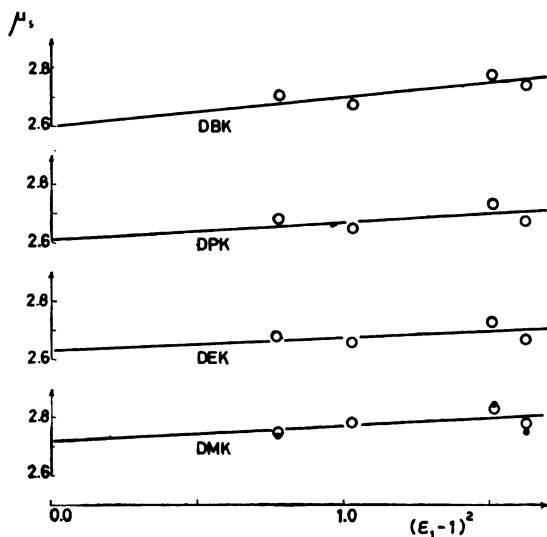


Figure 1. Presentation of the dipole moments of dialkyl ketones, for different solvents, by eq. (2)

TABLE II

The values of the dipole moments (given in Debye units) of ketones approximated for the vapour state and the Taft's substitution constants σ^* .

Ketone	μ_0	σ^*
DMK	2.72	0
DEK	2.63	-0.100
DPK	2.61	-0.115
DBK	2.60	-0.130

The empirical constant, C , from eq. (2), varies from 0.022 for DMK to 0.040 for DBK. It is in agreement with $C=0.038$, which is an approximate representation of the values for several substances in a variety of nonpolar solvents².

The values of the dipole moments of ketones, approximated for their vapour state (cf. Table II), show a slight decrease as a function of the lengthening the alkyl chains. It can be correlated by the Hammett equation as it was suggested by Beek³,

$$\log \mu_0 = \log \mu'_0 + k \Sigma \sigma. \quad (3)$$

Here μ_0 and μ'_0 are the dipole moments of substituted and unsubstituted compounds, respectively, k is a reaction constant and σ is a quantity depending on the nature of the substituent. The values of the dipole moments of ketones, approximated for the vapour state (Table II), are presented by eq. (3) in Fig. 2. Taft's values

for polar substituent constants, σ^* , have been taken from the literature⁴. The plot in Fig. 2 shows a slight decrease of the polarity of dialkyl ketones as *n*-alkyl chains are lengthened. The extrapolation of the straight line in Fig. 2 to the σ^* value

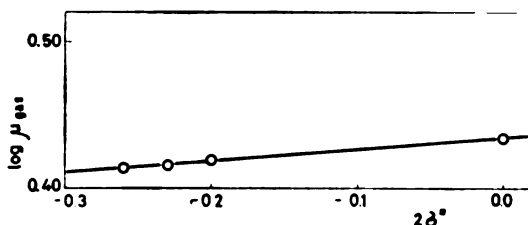


Figure 2. Presentation of dipole moments of ketones, approximated for vapour state, by eq. (3).

for the hydroxyl group, calculated by Pal'm⁵ as $\sigma^* = 1.55$, approximates the dipole moment of carbonic acid. It amounts about 4.4D.

ИЗВОД

ДИПОЛНИ МОМЕНТИ НЕКИХ ДИАЛКИЛ-КЕТОНА

БОРЬЕ М. ПЕТКОВИЋ, МИЛАНКА С. ПАВЛОВИЋ и АНИТА В. КОБАШ

Лабораторија за хемијску динамику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 522, 11001 Београд

Одређени су диполни моменти следећих кетона: диметил (DMK), диетил (DEK), ди-*n*-пропил (DPK) и ди-*n*-бутил (DBK) растворених у *n*-хексану, циклохексану, бензолу или угљен-тетрахлориду. Добивене вредности интерпретиране су Müller-овом једначином и екстраполисане до вредности за гасовито стање. Резултати од 2,72 (DMK), 2,63 (DEK), 2,61 (DPK) и 2,60 (DBK), дати у дебајима, корелирани су са Hammett-овом једначином. Запажа се благо опадање поларности кетона са продужавањем алкил-радикала. Из ове корелације изведена је и вредност за диполни моменат угљене киселине од 4,4 D.

(Примљено 9. фебруара 1976; ревидирано 5. септембра 1977)

REFERENCES

1. A. L. McClellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", Vol. 1, Freeman, San Francisco, 1963; Vol. 2, Rahara Enterprises, El Cerrito, Cal., USA, 1974.
2. C. P. Smyth, "Dielectric Behavior and Structure", McGraw-Hill, New York, 1955
3. L. K. H. van Beek, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **76**, 729 (1957)
4. J. Shorter, in "Advances in Linear Free Energy Relationships", edited by N. B. Chapman and J. Shorter, Plenum Press, London, 1972, p. 76
5. V. A. Pal'm, *Uspekhi Khim.*, **30**, 1069 (1961)



DETERMINATION OF ION EXCHANGE DEGREE IN ZEOLITES BY PULSED ^{23}Na NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

SLOBODAN I. MACURA, DRAGOMIR B. KARAUJIĆ and DUŠAN R. VUČELIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade, and Department of General and Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Studentski trg 16, 11000 Belgrade

(Received 6 June 1977; revised 22 July 1977)

The ion exchange degree in different zeolites was determined indirectly from remaining sodium. The amount of remaining sodium was determined by a measurement of the amplitude of the nuclear magnetization of ^{23}Na from a HNO_3 solution of the zeolite by a pulsed NMR method. The degree of ion exchange on zeolites CdX and ZnX was determined with an accuracy to within 5% as compared to polarographic analysis. Owing to its rapidity and simplicity the method is suitable for determination of ion exchange degrees in cases where the presence of sodium or aluminium interferes with a direct analysis of cations, as is the case with zeolites of alkali metals.

INTRODUCTION

In spite of wide application NMR spectroscopy in chemistry, the quantitative aspect of this method has by far not been fully used, especially in cases where nuclei other than ^1H and ^{13}C are in question. It is only in recent years¹ that attention has been paid to quantitative analysis by NMR spectroscopy, mainly owing to its undestructiveness and selectivity.

Since for many elements which could be analyzed by NMR other methods of analysis are fairly well developed, in the present work the main attention is paid to an analysis of sodium in ion exchanged zeolites, where standard spectrophotometric analysis is made very difficult by the presence of other alkali metals and aluminium².

The physico-chemical properties of zeolites are largely dependent on cations, hence it is of interest to investigate ion exchange processes as well as different cationic forms of zeolite³. Commercial zeolites are made in several cationic forms (Na , Ca , K , . . .), while other forms are obtained by ion exchange from corresponding chlorides. Hence a relatively rapid determination of the ion exchange degree appeared to be necessary.

PRINCIPLES

a) *NMR Method.* In the pulsed NMR method the spin system is subjected to the action of a short radiofrequency (RF) pulse which sets it out of equilibrium, resulting in a change in magnetic susceptibility in the coil in which the sample is placed. The change in susceptibility induces an electromagnetic force amplified in

a receiver and proportional to the nuclear magnetization of the sample. For given spin species, at a constant temperature and in a constant field, the amplitude of the NMR signal is proportional to the number of nuclear spins, N , *i. e.* to the concentration C , if the working volume is maintained constant:

$$R = k C. \quad (1)$$

The constant of proportionality, k , is dependent on the above listed factors as well as on spectrometer tuning. Therefore it has to be determined by either a calibration plot or the method of standard addition.

b) *Ion Exchange.* Zeolites are alkaline aluminosilicates with a well defined anionic lattice. Cations which compensate for lattice charge are relatively mobile and are readily exchanged from aqueous solutions and ionic melts with other monovalent and divalent cations³.

The ion exchange degree, β , is defined in terms of the percentage of the originally present cation which remained after exchange, p , by the simple relation

$$\beta = 100 - p \quad (2)$$

or:

$$\beta = 100 \frac{A - \left(A + \frac{Z}{W} \right) Q}{A + (E - A) Q} \quad (3)$$

where E is the equivalent weight of "guest" cation, A is the equivalent weight of the "host" cation, Q is the found quantity (grams) of "host" cations per gram of partially exchanged zeolite, Z the equivalent weight of anionic residue, and W the number of exchangeable cations. For a NaX-zeolite of a formula $\text{Na}_{82}\text{H}_8[(\text{AlO}_2)_{89}(\text{SiO}_2)_{103}]$ by substituting values $A=23.0$, $Z=11440$ and $W=82$ into relation (3), we get

$$\beta = 100 \frac{1 - 7.065 Q}{1 - \left(1 - \frac{E}{23} \right) Q} \quad (4)$$

EXPERIMENTAL

NMR measurements were made at room temperature on a SXP-Bruker spectrometer in a ^{13}C probe at a frequency of 22.6 MHz in a field of 2.0 T. Because of low sensitivity, the NMR signal after a 90° RF pulse in resonance was accumulated 4000 times in a Nicolet 1074 signal averager. The nuclear magnetization amplitude was obtained directly in a digital form.

For the analysis use was made of 1 ml of solution in which the total amount of sodium ranged from 0.2 to 1.0 mg. Standard solutions for calibration, the concentration of which varied between 0.2 and 2 g of Na, were prepared by dissolving a Na-13X zeolite (Union Carbide) in concentrated nitric acid. Samples for analysis were prepared in the same way from partially exchanged Zn and Cd zeolites of type X. For the analysis use was made of 50–100 mg of zeolite dissolved in 1 ml of concentrated HNO_3 and the solution obtained was then diluted to 10 ml.

In the same samples the Cd and Zn content was determined polarographically in the usual way by the method of standard addition.

RESULTS

The calibration plot shown in Fig. 1 was obtained by measurement of the ^{23}Na nuclear magnetization amplitude immediately after a RF pulse from standard solutions. The amount of sodium in samples of unknown concentration was determined from the plot in the usual way, while ion exchange degree was calculated

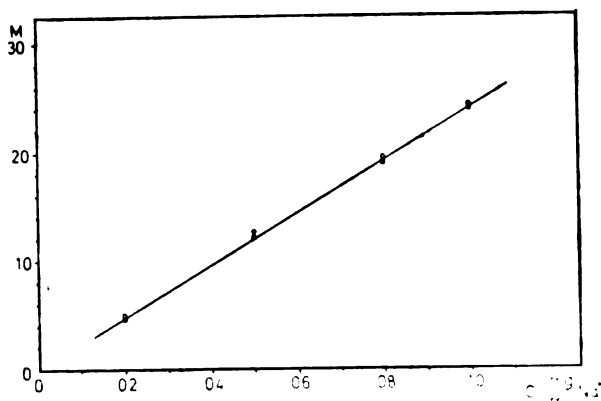


Fig. 1. The dependence of nuclear magnetization (arbitrary units) of ^{23}Na -ion concentration in HNO_3 solution of NaX zeolite.

by means of equation (4). Partially exchanged zeolites of types ZnX were used because in them it is possible to determine relatively easily the cation content using the polarographic technique. In Table I the results of NMR measurements are given in comparison with polarographically measured ion exchange degrees.

TABLE I

Comparison of ion exchange degrees determined by polarographic and NMR analysis

Sample	β (NMR) %	β (Polar.) %	$\Delta\beta$ %
CdX — I	40.8	45.6	4.8
CdX — II	64.2	64.7	0.4
ZnX — I	19.4	21.8	2.4
ZnX — II	38.8	41.4	2.6

The obtained agreement to within 5% is quite satisfactory, in view of the complexity of the system and the way of analysis.

DISCUSSION

As is seen from the calibration plot, equation (1) is valid within the concentration range 0.2—1 mg/ml. The upper and lower limits of concentration are determined by sample solubility and spectrometer sensitivity, respectively. If the technique of signal averaging is used, as was the case in this work, the lower limit

of concentration for applicability of the method is determined by the duration of a single analysis. Namely, by accumulating the signal (by coherent addition) N times it is possible to increase the sensitivity relative to a single scan to \sqrt{N} . This practically means that the duration of an analysis of a sample of a concentration lower by a factor of 10 must increase 100 times. In the concrete case, for an analysis of a solution of a concentration ranging from 0.02 to 0.1 mg Na/ml the duration of measurement on a sample is prolonged from 10 minutes into 17 hours in order to obtain the same signal-to-noise ratio. Consequently, the NMR method for the determination of sodium is of practical interest for Na^+ -ion concentration range 0.2—1 mg Na/ml when it takes a time of about 20 min for an analysis of a sample by the method of standard addition, or about 60 min if a calibration graph is plotted. If a calibration graph has already been plotted, the analysis of a sample takes 10 minutes.

As is seen from Fig. 1, the relative error in a single measurement is lower than 3%, which indicates that the error in determination of the ion exchange degree is largely due to the polarographic analysis made by the method of standard addition.

The well defined chemical composition of zeolites enables one to determine the ion exchange degree indirectly from the amount of remaining sodium, which offers a possibility of analyzing different cationic forms of a zeolite in a standardized way. For the analysis of composite samples, the NMR method has a significant advantage over other methods in view of its extraordinary selectivity. The magnetization amplitude is not affected, over a wide range of concentrations, by the presence of other ions.

The increasing application of ^{13}C spectroscopy and the possibility of measuring the ^{23}Na resonance in commercial ^{13}C spectrometers open new perspectives to this kind of analysis. In particular, it should be stressed that Al and Si content may be determined in a similar way (by ^{27}Al and ^{29}Si NMR methods), which is of crucial importance for zeolite analysis (the Al/Si ratio). A quantitative determination of aluminium content is feasible under the same conditions as in the case of sodium (as regards NMR properties, these ions are almost identical), whereas a quantitative determination of silicon is still far from being routine, because of the low sensitivity and the small natural isotopic abundance of ^{29}Si (4.7%).

Beside the above mentioned properties of NMR analysis, destructiveness and the possibility of distinguishing between free and bound ions open new possibilities of applying NMR spectroscopy in the study of the mechanisms and kinetics of ion exchange in zeolites and other ion exchanging materials.

The NMR method for a quantitative determination of sodium, although of a relatively low sensitivity, proves to be convenient for cases where the sodium content is to be determined in a complex sample, especially in the presence of other alkali metals and aluminium, which interfere with the standard flame photometric analysis².

Acknowledgement. The authors are thankful to Dr. D. Marković for polarographic analysis of Zn and Cd in ion-exchanged zeolite samples.

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ СТЕПЕНА ЈОНСКЕ ИЗМЕНЕ У ЗЕОЛИТИМА МЕТОДОМ ПУЛСНЕ ^{23}Na НУКЛЕАРНЕ МАГНЕТНЕ РЕЗОНАНЦИЈЕ

СЛОБОДАН И. МАЏУРА, ДРАГОМИР Б. КАРАУЛИЋ и ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд и Институт за општу и физичку хемију — ИХТМ, Сивудењски шпрт 16, 11000 Београд

Степен јонске измене у различитим зеолицима одређиван је индиректно преко количине заосталог натријума. Количина заосталог натријума одређивана је пулсном NMR методом мерењем амплитуде нуклеарне магнетизације ^{23}Na из HNO_3 раствора зеолици. Степен јонске измене на зеолицима CdX и ZnX одређен је са тачношћу од 5% у поређењу са поларографском анализом. Метода је због брзине и једноставности погодна за одређивање степена јонске измене у случајевима када је директна анализа катјона ометана присуством натријума и алуминијума, као што је случај код зеолици алкалних метала.

(Примљено 6. јуна 1977; ревидирано 22. јула 1977)

REFERENCES

1. F. Kasler, "Quantitative Analysis by NMR Spectroscopy", Academic Press, New York, 1973.
2. B. L. Vallee and R. E. Thiers, in "Treatise on Analytical Chemistry", eds. I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Part I, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York 1965, p. 3463
3. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York 1974

CYCLOHEXANE MOBILITY IN A 13 X ZEOLITE CAGE EXAMINED BY
USE OF PMR SPECTROSCOPY

DRAGOMIR B. KARAUČIĆ, NENAD O. JURANIĆ, SLOBODAN I. MACURA
and DUŠAN R. VUČELIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade and Department of General and Physical
Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Studentski trg 16, 11000 Belgrade*

(Received 22 July 1977)

The nuclear magnetic resonance absorption spectra of sorbed cyclohexane were recorded in the temperature range 100—272 K. From the complex structure of the spectra at low temperatures it has been shown that there are two cyclohexane fractions of different mobility. The activation energy for the transition from one fraction to the other is about 12 kJ/mol. On the basis of the second moments of the absorption spectra it has been concluded that cyclohexane preserves re-orientation mobility in the zeolite cage at the lowest temperatures observed.

INTRODUCTION

In earlier investigations of sorbed cyclohexane by means of PMR spectroscopy it has been shown on the basis of observed change in line width in the PMR spectrum^{1,2} that below a temperature of 170 K a transition is made to a "rigid lattice" or to a cyclohexane state similar to the solid state. The value of the second moment¹, however, also in the "rigid lattice" region preserves a value substantially lower than in the case of bulk cyclohexane³. It was found that relaxation times^{4,5} and diffusion coefficients are strongly dependent on the degree of coverage of zeolite cages by cyclohexane, indicating that cyclohexane is more mobile at lower degrees of coverage of zeolite cages, which is in agreement with the heats of sorption of cyclohexane⁶.

The observed complex structure of the spectral line below 170 K and the small value of the second moment in the rigid lattice region have not yet been examined in detail and explained, hence they have been chosen to be the subject of the present study.

EXPERIMENTAL

In the experiment use was made of a 13 X zeolite (Union Carbide) with sorbed cyclohexane as described previously².

Spectra were recorded on a Bruker SXP-100 pulse spectrometer at a frequency of 90 MHz upon a Fourier transformation of free induction decay. Measurements were made in the temperature range 100—273 K. Temperature was maintained constant to within ± 1 K by a nitrogen stream cooled by liquid nitrogen.

RESULTS AND DISCUSSION

At temperatures below 190 K the proton signal line of sorbed cyclohexane begins to split into a narrower and a broader line and, as the temperature decreases, the broader line gets amplified at the expense of the narrower one (Fig. 1).

Since two spectral lines are distinctly seen, this means that we are dealing here with two non-exchanging relaxation phases. Evaluation of the second moment in such a situation requires a previous resolution of the experimentally obtained line into its constituent lines and calculation of second moments for each line separately. Resolution into two lines of Gaussian type⁷ has been performed quite successfully with an error lower than 5%, although at the lowest temperature the broader line shows a deviation from a simple Gaussian line because of the appearance of a dipolar structure.

Calculated second moments of resolved lines are shown in Fig. 2. The second moment of the narrower line does not exceed a value of 0.5 G^2 , whereas for broader

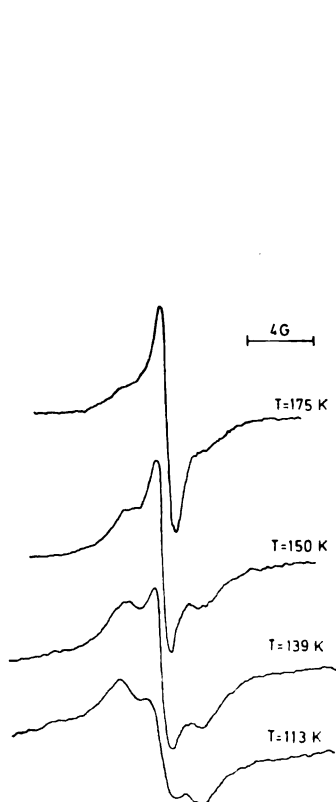


Fig. 1 Proton absorption derivative spectral lines of sorbed cyclohexane at selected temperatures

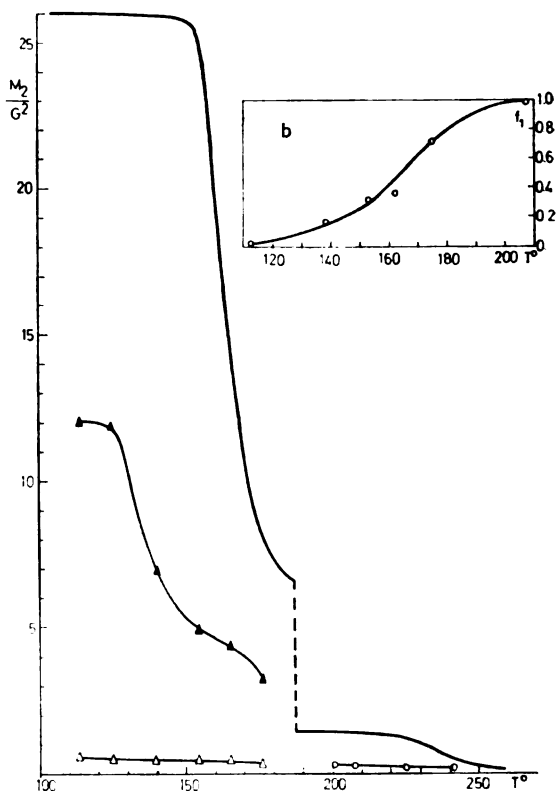


Fig. 2 Temperature dependence of cyclohexane second moment: — — bulk cyclohexane after Andrew and Eades³, ○ — sorbed cyclohexane single phase behaviour, ▲ — sorbed cyclohexane two phase behaviour, broad line, △ — sorbed cyclohexane two phase behaviour, narrow line, (b) Temperature dependence of fractional occupancy of the mobile phase

lines it increases up to 12 G², having a minor plateau at about 4 G² and a more pronounced one at 12 G². In the same temperature range, as was shown by Andrew and Eades³ (Fig. 2), in bulk cyclohexane the second moment varies from 26 G² to 6.4 G², which has been explained by a rotation about the triad axis. Table I gives the values of the cyclohexane second moment for the *D*_{3d} symmetry of cyclohexane with tetrahedral angles of 109°28', the C—C bond length of 1.54 Å and the C—H bond length of 1.1 Å, according to Ref. 3.

The largest value of the second moment of cyclohexane sorbed in the zeolite, 12 G², is lower by far than the value of 26 G² for motionless bulk cyclohexane. Some reduction of the second moment may be expected, because cyclohexane in the sorbed state does not achieve the same intermolecular interaction as in bulk cyclohexane, but this can not account for the reduction of the second moment to 12 G², since the intramolecular contribution itself amounts to 17.3 G² (see Table I). Moreover, it may be expected that the intermolecular interaction is not

TABLE I
Second moment of cyclohexane* (G²)

Form of motion	Intramolecular contribution	Inter- and intramolecular contributions in bulk cyclohexane
Motionless	17.3	27.3
Rotation about triad axis	3.6	6.1
Fast isotropic rotation	0	1.3—1.1

* According to Ref. 3.

inconsiderable, because about 30 cyclohexane molecules enter a zeolite cage and, besides that, the sorption heats⁵ are indicative of a very pronounced intermolecular interaction. From this it follows that the value 12 G² of second moment is due to the mobility of cyclohexane. This mobility can not be ascribed to a rotation about an axis, because it would lead to a considerably larger reduction of the second moment (see Table I). Since sorbed cyclohexane can not be packed as tightly as bulk cyclohexane, it may be assumed that also at such low temperatures a conformational dynamics is operative. According to Andrew and Brokeman⁶, the re-orientation of nuclei pairs because of conformational changes leads to the reduction of the second moment:

$$M_2 = M_{2,0} (1 - 3/4 \sin^2 2\gamma) \quad (1)$$

where $M_{2,0}$ is the moment in the absence of any motion, and 2γ is the angle between two possible stable orientations of a pair of protons. Since the value of $M_{2,0}$ for sorbed cyclohexane is unknown, we shall take in a rough approximation the value 26 G² of bulk cyclohexane. In that case, to the reduction to 12 G² according to equation (1) there corresponds a re-orientation of a pair of protons through an angle of 60°. Taking into account that cyclohexane can only roughly be represented by isolated pairs of protons for which equation (1) is valid, the obtained angle of 60° can be related to a rotation through an angle of 70° of a pair of protons from CH₂ in a chair-to-chair conformational change. The further reduction of the second moment to 3 G² can well be explained by activation of rotation about the triad axis.

We have so far considered only the broader line which appears at a temperature below 190 K. The narrower line, which disappears slowly as the temperature decreases, preserves only a very small value of its second moment; namely, at 113 K it is as low as 0.5 G^2 . Such a small value of the second moment shows that a fraction of sorbed cyclohexane still performs an isotropic motion (isotropic rotation or a limited diffusion). Thus below 190 K sorbed cyclohexane separates into two fractions, viz. one moving isotropically and the other moving anisotropically *i. e.* rotating more or less about the triad axis.

The transition of one fraction to another (Fig. 2b gives the value of the more mobile fraction calculated from the ratio of the peak areas) as the temperature varies yields further information on the activation energy from this transition. From a $\ln(f_1/1-f_1)$ vs. $1/T$ plot it is found that $E=12 \text{ kJ/mol}$, which may be compared with the value of activation energy for diffusion obtained by Körger *et al.*⁵ by a direct measurement of diffusion coefficients.

In the temperature range 180—200 K the resonance signal decreases considerably, so that above 200 K only one line is observed. Such an anomalous decrease in the signal indicates that in this range a phase transformation of sorbed cyclohexane, probably analogous to that at 186 K in bulk cyclohexane, is carried out.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ ПОКРЕТЉИВОСТИ ЦИКЛОХЕКСАНА У КАВЕЗУ ЗЕОЛИТА 13 X PMR СПЕКТРОСКОПИЈОМ

ДРАГОМИР Б. КАРАУЛИЋ, НЕНАД О. ЈУРАНИЋ, СЛОБОДАН И. МАЦУРА и ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ
Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету, Београд и Институт за општу и физичку хемију — ИХТМ, Београд, Сјугенски бр 16

Добијени су нуклеарно-магнетно резонантни спектри сорбованог циклохексана у области температуре 100—272 К. На основу сложене структуре спектра на ниској температури показано је да постоје две фракције циклохексана различите покретљивости у кавезу зеолита. Активациона енергија прелаза из једне у другу фракцију износи 12 kJ/mol . Иа величине другог момента апсорпционих спектра закључено је да циклохексан задржав^е зоријентациону покретљивост у кавезу зеолита све до најниже мерене температуре (100 К).

(Примљено 22. јула 1977)

REFERENCES

1. H. Lechert und A. Knappwost, *Z. Naturforsch.*, **24 a**, 1975 (1969)
2. D. Vučelić and M. Huter, *Chem. Phys. Letters*, **19**, 448 (1973)
3. a) E. R. Andrew, R. G. Eades, *Proc. Phys. Soc. (London)* **65 A**, 371 (1952); b) E. F. Andrew, R. G. Eades, *Proc. Roy. Soc. A* **216**, 398 (1953)
4. M. Nagel, D. Michel und D. Gesheke, *J. Coll. Interf. Sci.*, **36**, 254 (1971)
5. J. Körger, P. Lorenz, H. Pfeifer und M. Bülow, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **157** (2), 209 (1976)
6. E. R. Andrew and J. R. Brookeman, *J. Magn. Resonance*, **2**, 259 (1970)
7. V. T. Dondur, D. R. Vučelić and N. O. Juranić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 91 (1976)

COPPER LEACHING FROM CHALCOPYRITE ORE IN PRESENCE OF OXIDIZING AGENTS

ALEKSANDAR N. GRIZO and FILIMENA A. POPOSKA

*Institute of Chemical and Control Engineering, Faculty of Technology, University of Skopje
91001 Skopje*

(Received 22 September 1977)

The influence of various oxidizing agents on the kinetics of copper leaching from chalcopyrite ore from the Bućim deposit in S. R. of Macedonia was investigated. It was found that the quantity and the character of the oxidizing agent affects not only the kinetics, but the quantity of leached copper as well. Mixed kinetics characterizes the process of chalcopyrite leaching with nitric acid and in leaching with an oxidizing cycle with air. Parabolic kinetics was found in the leaching with an addition of ferric sulfate.

INTRODUCTION

The high copper demand throughout the world together with the increasing deficiency of high grade deposits which could be exploited by conventional methods brought about the exploitation of low grade copper ores. The low grade copper ore with a copper content below 0.3% cannot be exploited by flotation due to the high costs of the ore preparation. The exploitation of those ores is done by leaching with inorganic solvents among which sulfuric acid is considered as one of the most appropriate for this purpose.

There are a few methods for leaching of these ores like dump leaching, in-situ leaching, vat leaching and others^{1,2}. In all cases the leaching process could last for months and years. 490 mil. tons of ore were placed in dumps in the USA in 1968, which at the average content of 0.15% copper should give about 735,000 tons of copper³, while 162,000 tons of copper were produced by leaching in the USA in 1965¹.

The copper is separated from the leaching solution by selective organic solvents in which case the raffinate is used again. From the organic phase the copper is backwashed with the same acid with which it was being leached, but with a higher concentration. The copper is separated from such a solution by electrolysis.

Cementation is another method for copper winning directly from the leaching solution^{1,4}.

The following factors should be mentioned as influencing the kinetics of copper leaching from ores in general: mineralogical composition, particle size, acidity, oxidizing factors, size of mineral exposed area, thickness of the diffusion layer and others. Since the second half of the last decade, there is a number of papers

published in connection with thermodynamics, kinetics, and other physical aspects of leaching. The mathematical models which have appeared so far in connection with the kinetics of leaching could be considered as successful to a great extent, but the accuracy of prediction by their use depends upon a number of factors, among which is the ore composition^{5,6}. The results achieved with one ore cannot have general validity. Each deposit requires special investigations.

In our investigations we noticed dependences which are in conformity with the model of Wagner-Grünwald⁷, which is based on the study of copper oxidation. This model is used in leaching in cases in which the overall kinetics of the process is characterized by surface reaction and diffusion through products of the reaction. Such a case which is characteristic for heterogeneous reactions is known as mixed kinetics.

The reaction on the mineral surface could be expressed as

$$dn/dt = -A C_s k_s \quad (1)$$

where: C_s — solvent concentration on the surface, different than the one in the bulk (molar concentration), k_s — rate constant of the surface reaction $[(C)^{-2}(t)^{-1}(L)^{-2}]$, A — surface area $[L]^2$, n — number of mols of reactants, t — time.

Assuming that the reacting surface is constant, while the diffusion through products is rate controlling, the last equation could be expressed as

$$dn/dt = -AD(C - C_s)/\Delta x \quad (2)$$

where: C — concentration of the solvent in bulk (molar concentration), Δx — thickness of product layer $[L]$.

Equation (2) assumes that the concentration C does not vary considerably, which could be the case if the solvent is in excess. C_s could be expressed from the equation (2) by the steady state conditions. By substitution of Eq. (2) into Eq. (1) we obtain

$$dn/dt = -AC/[(\Delta x/D) + 1/k_s] \quad (3)$$

Equation (3) is valid with Δx constant. Δx could be expressed as

$$\Delta x = b(n_0 - n) = b\Delta n \quad (4)$$

where: b — proportionality constant, n_0 — number of mols of reacting minerals, and n — number of mols which remain in the time t .

The Eq. (4) is valid in the case the thickness of the diffusion layer changes with time. Substituting (4) into (2) results in:

$$dn/dt = -AC/[(b\Delta n/D) + 1/k_s]. \quad (5)$$

If the concentration C , and surface A , are constant, the integration of the Eq. (5) results in

$$\frac{\Delta n^2}{ACk_d} + \frac{\Delta n}{ACk_s} = t. \quad (6)$$

Equation (6) represents a sum of the linear and parabolic rate. It could be noticed that n in fact represents the actual copper concentration in the solution. The plot

of $t/\Delta x$ against Δx , results in a straight line whose slope gives the reciprocal value of the parabolic constant (k_d), while the intercept gives the surface rate constant (k_s).

EXPERIMENTAL

The Bućim deposits belong to the disseminated porphyry ore type. There is primary and secondary mineralization.

For the investigations, samples were taken from a dump with primary mineralization. The average chemical and mineralogical composition is given below:

Chemical composition in weight per cent

SiO ₂	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu	Na	K	Ca	Mg
58.61	8.37	2.66	2.59	0.095	10.6	1.6	3.7	2.1

Mineralogical composition in weight per cent

Chalcopyrite	Pyrite	Fe-oxides
0.34	0.46	4.83

In the copper mineralization chalcopyrite amounts to 95%. On the basis of statistical analyses of the particle size distribution of the ore minerals and the cumulative-integral diagrams for the chalcopyrite, it was found that 75% of copper is concentrated in fractions between 160 and 200 μm . It could be concluded that the ore fraction between 100 and 200 μm will give a maximum of mineral exposed area. In those fractions, the chalcopyrite is exposed with 65–90%. Therefore, the studies were carried out with this fraction.

The mineralogical analysis was performed by microscopy in reflected light.

The chemical composition was determined by the conventional gravimetric, volumetric and instrumental methods. The copper content, total, ferrous and ferric iron in the solution during the leaching process, were determined. The copper content was determined by a spectrophotometer Pye-Unicam SP6-400 UV, while iron was determined by gravimetric and volumetric methods.

The leaching was carried out by agitation with a stirrer at 300 rpm. The ratio of the liquid to the solid phase was 2 : 1. Leaching was performed at room temperature.

Before leaching the samples were sterilized at 75°C for approximately 15 hours.

Oxygen, air and ferric sulfate are being generally used for leaching of chalcopyrite ore^{6,7}. Nitric acid is also used in the laboratory leaching tests⁸⁻¹⁰.

In our investigations we used air oxygen, ferric sulfate and nitric acid as oxidizing agents.

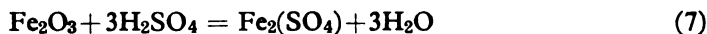
RESULTS AND DISCUSSION

1. Leaching with alternate cycles of agitation and oxidation of the solid phase.

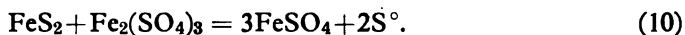
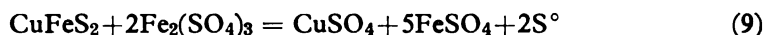
When air oxygen was used as oxidizing agent, after a certain time of leaching, the solid phase was transferred into Petri cups, and exposed to air with a velocity of 1 m/s. The ratio of the leaching cycle to the oxidation cycle was kept constant. During the oxidation cycle the surface was constantly wetted. The duration of the

leaching lasted 310 hours of which 30 hours of effective leaching. The investigations were performed with sulfuric acid with concentration of 2, 4 and 6 weight percent .

From the Table I, which shows the calculated enthalpies under standard conditions, and the changes of the standard Gibbs energy of the reactions present in this case by dissolution, it could be noticed that iron oxides will first dissolve in the absence of an oxidizing agent, according to the following reactions:



The appearance of ferric iron in the solution gives rise to the conditions for the following reactions:



If the oxidizing cycle occurs at low temperatures, the further chalcopyrite dissolution could be described by the following equation

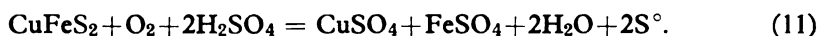
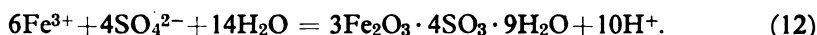


TABLE I

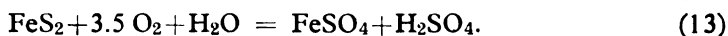
Equation	H^0_{298} , kJ/mol	G^0_{298} kJ/mol
(7)	-196.9	-170.5
(8)	-127.4	-122.4
(9)	-4.7	-30.9
(10)	+13.6	-66.9
(11)	-181.8	-361.3
(13)	-1273.5	-1115.6
(14)	-459.7	-365.1
(20)	-3390.8	-4577.3

Chalcopyrite dissolution is a heterogeneous reaction which is performed on the mineral surface. As there is a concentration gradient of the solvent, the pH on the mineral surface shows a higher value than the one in the solution. Due to this, hydrolysis of ferric iron on the mineral surface is possible, according to the equation:



Based on the Eqs. (9), (10) and (12) it comes out that the chalcopyrite and pyrite dissolution is followed by a formation of products which precipitate on the particle surfaces as a layer. Thus, it comes out that if the first phase of dissolution is surface rate controlling, the further dissolution represents a diffusion rate controlled process.

The oxidizing cycle affects the pyrite dissolution:



As Table I shows, the further ferrous sulfate oxidation is possible in the presence of oxygen. Therefore, pyrite represents a useful component as it generates ferric ions according to the equation



According to Table I, it could be concluded that the reaction (13) has a priority above the reaction (11), but the kinetic data¹⁰ lead towards a higher rate of the reaction according to Eq. (11).

The sinergetic effect of oxygen in chalcopyrite dissolution was also shown. This could be expressed by the following equation:

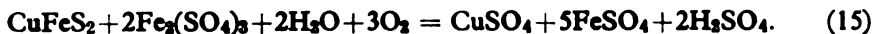


Figure 1 shows the leaching curves with three different sulfuric acid concentrations. The shape of the curves shows that the function $c = f(t)$ may be expressed by a power function as

$$c = a t^n. \quad (16)$$

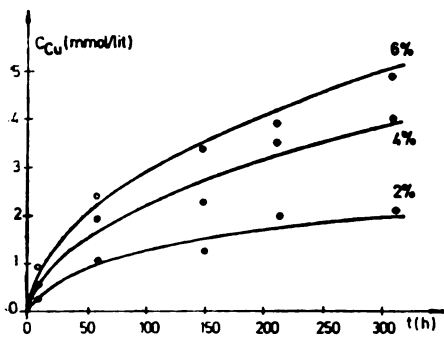


Fig. 1. Plot of C_{Cu} (mmol/l) vs. time for different acid concentrations

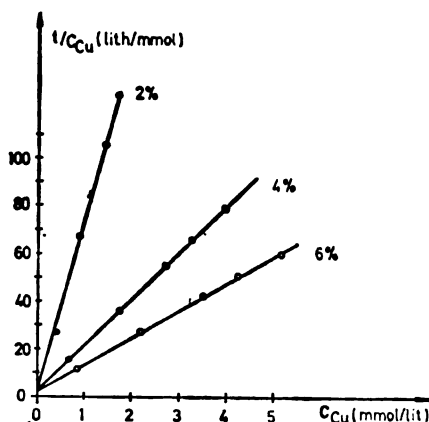


Fig. 2. Linearization of curves from Fig. 1

The obtained value of $n > 0.5$ shows that the leaching follows a parabolic kinetics. By a linearization in coordinates t/c against c , the data from Fig. 1, straight lines were obtained, as shown on the Fig. 2, whose analytic form could be expressed by the equation

$$k_l c + k_p c^2 = t, \quad (17)$$

where: c — copper concentration in the solution (mmol/lit), t — time (h), k_l — linear constant, which includes the rate constant (k_r), solvent concentration, and the surface exposed to the solvent, k_p — parabolic constant, which includes the solvent concentration, diffusion coefficient, surface exposed to the solvent and the coefficient of proportionality.

Comparing Eq. (17) with (6) it follows that

$$k_l = 1/A C k_s \quad \text{and} \quad k_p = 1/A C D b.$$

The Table II shows the numerical values, which were obtained according to the Eq. (17), for the parabolic and linear constants.

TABLE II

Solution	k_l	k_p	% Cu leached
6% H ₂ SO ₄	2.5	11.27	65
4% H ₂ SO ₄	3.0	18.66	50
2% H ₂ SO ₄	3.7	75.0	26

The linear dependence at the beginning of the leaching, could be explained by the solvent diffusion through the solution and the surface reaction of zeroth order. Under consideration that the surface area is constant, it comes out that the linear constant will increase with the decrease of the solvent concentration. The data on Figs. 1 and 2 show that the first period is the longest one in leaching with the strongest acid, which is understandable, as in this case the solvent is consumed to a lesser extent.

It could be also noticed that the parabolic constant shows also the highest values, but in leaching with acid of the lowest concentration. In this case, the value of the constant is dependent on the diffusion coefficient. As the later depends upon the solution viscosity and the saturation concentration of the solvent, it is clear why it shows the highest values in the case of leaching with the acid of lowest concentration.

The resulting analytical dependence points out that the leaching kinetics is mostly determined by the diffusion through products, which mostly refers to the solution with lowest concentration.

Figure 3 shows the time change of the iron concentration. The shape of the curves is different than those for copper. By a linearization of the curves from Fig. 3, we did not obtain a single dependence for the whole course of the curves, which show the change of the concentration of total iron. Instead, two analytical dependences were obtained, separately for each period. On the other hand, the change of the concentration of ferric iron could be expressed by a single dependence. The numerical values of the linearization are given in Table III.

TABLE III

Solution (% H ₂ SO ₄)	$c_{Fe, tot.} = a t^n$				$c_{Fe^{3+}} = a t^n$	
	Period I		Period II		a	n
	a	n	a	n		
6	10.14	0.62	27.8	0.37	4.23	0.62
4	7.93	0.62	21.1	0.37	2.21	0.60
2	4.39	0.61	10.86	0.365	1.07	0.55

The ratio of the total against ferric iron during the leaching decreases. The leached quantity of ferric iron is larger at the beginning, but at that period it is also mostly consumed. This could be not shown in Fig. 3, but that is the reason why the kinetic curves for the ferric iron could be expressed by a single dependence. This conclusion complies with the first part of the curves for copper leaching.

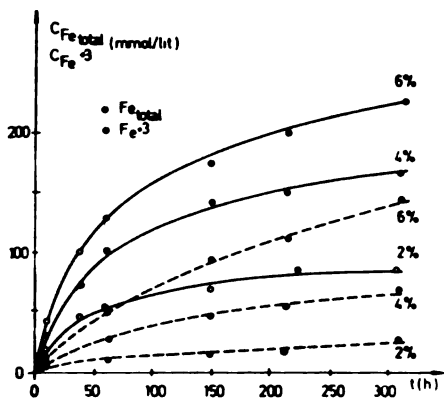


Fig. 3. Plot of C_{Fe} (mmol/l) vs. time for different acid concentrations

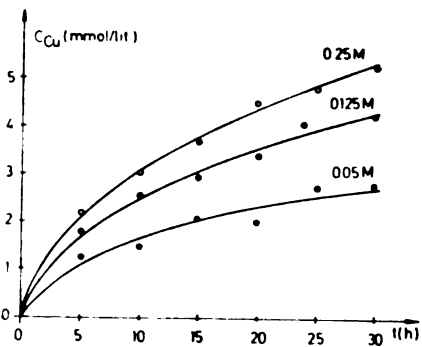


Fig. 4. Plot of C_{Cu} (mmol/l) vs. time for different concentration of Fe^{3+} ions

Figure 3 shows that the smallest quantity of ferric iron appears by leaching with acid of the lowest concentration. The reason should be sought in the relatively fast decrease of the quantity of hydrogen ions in the solution, which allows hydrolysis processes together with the formation of basic precipitates on the particle surface.

2. Leaching with addition of ferric sulfate

This study was carried out with a 2% solution of sulfuric acid with addition of 0.05M; 0.125M and 0.25M of ferric sulfate. The leaching cycle lasted 30 hours.

In this case, the driving force ΔC (solution concentration) could be considered as constant and equal to the concentration of ferric ions in the solution.

Accordingly, the kinetics of leaching could be described by a differential equation as

$$dc/dt = a/c. \tag{18}$$

The integral form of the above equation, under conditions $t=0$ and $c=c_{Cu}=0$, gives a parabolic kinetics.

On Fig. 4, the change of the copper concentration in the solution with time, and in dependence of the ferric sulfate concentration is given. As a difference from the previous case, where mixed kinetics was established, in this case a parabolic kinetics appears.

Figure 5 shows the results of the linearization of the curves from the Fig. 4. The following equation was obtained for the dependence of the copper concentration with time:

$$c^2_{Cu} = a t. \quad (19)$$

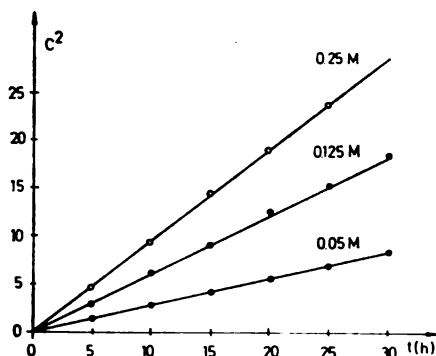


Fig. 5. Plot of C^2_{Cu} vs. time showing a parabolic rate law

Table IV shows the numerical values of the coefficient a .

TABLE IV

$M \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	a	% Cu leached
0.25	0.956	60
0.125	0.631	54
0.05	0.264	36

The shape of the curves on Fig. 4 shows that the concentration of ferric iron does not influence the kinetics of the copper leaching, but has an influence on the quantity of copper leached in the investigated ferric ion concentration range.

It is known that large quantities of ferric iron influence the shift of the hydrolysis pH towards lower values. The basic salts are precipitated at lower pH values as regard to the iron hydroxides¹¹. Therefore, in this case porous precipitates are formed on the particle surfaces, which presents a resistance to the solution diffusion towards the mineral surface.

Comparing the quantity of leached copper on Figs. 1 and 4, it could be noticed that inspite of the mainly diffusional character of the leaching process in the presence of ferric sulfate, the diffusion is rather more expressed, which could be explained by a higher concentration of ferric ions in comparison to the previous case.

Iron leaching during the first period shows a kinetics similar to the one obtained in leaching with the oxidizing cycle. This could be concluded by comparison of the values of the exponent of the equation

$$C_{Fe,tot.} = a t^n.$$

Figure 5 shows the leaching curves, while Table V shows the values of the exponent n and coefficient a , obtained by linearization of the curves from Fig. 5.

TABLE V

$M \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	a	n
0.25	19.05	0.6
0.125	13.91	0.6
0.05	12.68	0.6

Comparing the data from Table III and Table V, it could be seen that the exponents have similar values and that the rate order is between 1 and 0.5, which points to a mixed kinetics. Higher values of the coefficient in this case could be contributed to the higher initial concentration of ferric iron, which makes conditions for dissolution of the pyrite iron.

Looking at the differences in the values of the exponent in the equations

$$c_{\text{Cu}} = f(t) \quad \text{and} \quad c_{\text{Fe,tot.}} = f(t),$$

it could be seen that these have higher values in iron leaching. This could be explained by the fact that iron originates not only from the added ferric sulfate, but also from dissolution of chalcopyrite, pyrite and the oxides. The copper originates only from chalcopyrite. Therefore, in this case the copper leaching shows a parabolic kinetics.

3. Leaching by a mixture of sulfuric and nitric acids

The leaching was carried out with mixtures of $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 1 : 1$; $2 : 1$ and $3 : 1$. The total acid concentration was 2% by weight. The experiment lasted 30 hours.

The chalcopyrite dissolution in this case could be expressed by the equation $6\text{CuFeS}_2 + 22\text{HNO}_3 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{CuSO}_4 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 22\text{NO} + 6\text{S}^\circ + 20\text{H}_2\text{O}$. (20)

Pyrite dissolution is possible according to the reaction



The above equations show that nitric acid is consumed, but ferric sulfate is being generated. If no acid is added, the pH shifts towards higher values, which makes conditions for hydrolysis of the formed sulfate [Eq. (12)].

Figure 6 shows the leaching curves with a mixture of sulfuric and nitric acids. Comparing with the previous two cases, the slope of the curves is larger. By linearization the curves of the Fig. 6, in the plot t/c vs. c , straight lines were obtained, with analytical forms expressed by the Eq. (17), and shows mixed kinetics. Figure 7 shows the result of linearization. The values of the parabolic and linear terms, are shown on the Table VI.

TABLE VI

Solution	k_l	k_p	% Cu leached
1 : 1 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$	2.25	1.15	55.6
1 : 2 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$	2.55	1.5	46.0
1 : 3 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$	2.75	1.73	43.0

The slope of the curves on Fig. 6, shows that in this case the leaching process is controlled by a surface reaction in a longer period than in the two previous cases. The ratio of the parabolic to linear terms in this case is significantly smaller.

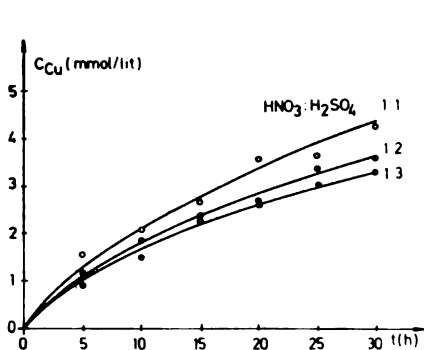


Fig. 6. Plot of C_{Cu} (mmol/l) vs. time for different ratios HNO_3/H_2SO_4

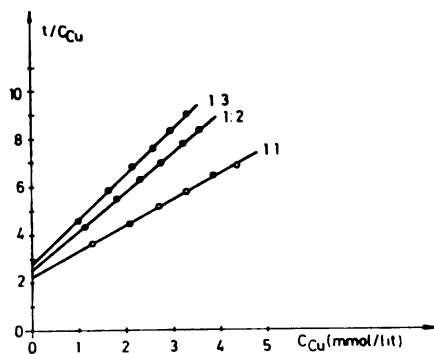


Fig. 7. Linearization of curves from Fig. 6

Figure 6 shows that the process was kinetically controlled almost for 10 hours. This points out that the diffusion through reaction products becomes a dominant process by the end of the leaching. This could be explained by smaller quantities of iron leached, due to the smaller quantities of the present acid. Accordingly, due to the same reason, a relatively small quantity of hydrolytic products are formed during the second period.

As shown in Fig. 8, the iron leaching curves are identical with those obtained for leaching by ferric sulfate addition. Parabolic kinetics was obtained. The numerical values of the constant a are shown in the Table VII.

TABLE VII

Solution	a
1 : 1 HNO_3 : H_2SO_4	631.0
1 : 2 HNO_3 : H_2SO_4	491.95
1 : 3 HNO_3 : H_2SO_4	398.05

From the above data it is concluded that the quantity of the nitric acid influences the quantity of the iron leached, but it does not influence the kinetics of iron leaching.

Considering the three investigated cases, it could be concluded that the oxidizing agent influences the kinetics of iron leaching. The large differences in the kinetics of copper and iron leaching with nitric acid could be attributed to the insufficient acid quantity in the solution. At the end of the leaching, the solution showed $pH=1,8$. It turns out that only a part of the leached iron appears in the solution, while the rest goes into precipitates.

ИЗВОД

ЛУЖЕЊЕ БАКРА ИЗ ХАЛКОПИРИТНЕ РУДЕ У ПРИСУСТВУ ОКСИДУЈУЋИХ СРЕДСТАВА

АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО и ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА

Институт за хемијско и конструкторско инжењерство, Технолошки факултет, Универзитет у Скопљу, 91001 Скопље

Испитан је утицај различитих оксидационих средстава на кинетику лужења бакра из халкопиритне руде из налазишта „Бучим“ из СР Македоније. Просечна хемијска и минералогска анализа испитиваних узорак приказани су на одговарајућим табелама. Криве лужења са наизменичним циклусима агитације и оксидације чврсте фазе, приказане су на слици 1. Облик кривих указује на зависност дату изразом (16). Добијене су вредности за експонент n веће од 0,5, што указује на параболичну кинетику лужења. Линеаризацијом кривих из слике 1 у зависности t/c према c , добијене су праве приказане на слици 2, чији се аналитички облик може приказати изразом (17). На табели II, дате су бројне вредности за линеарну и параболичну константу. При лужењу са 2%-ном сумпорном киселином уз додаток различитих количина ферисулфата, добијене су криве приказане на слици 4. На слици 5 приказане су праве, које представљају резултат линеаризације кривих из претходне слике, чији је аналитички облик дат изразом (19). На табели 4 дате су вредности коефицијента a , ове зависности. На слици 6 приказане су криве лужења са 2%-ном смешом сумпорне и азотне киселине. У односу на претходна два случаја, примећује се већи нагиб кривих. Линеаризацијом кривих из слике 6, у зависности t/c од c , добијене су праве чији је аналитички облик приказан једначином (17), док су бројне вредности линеарне и параболичне константе приказане на табели VI. Из горњих резултата може се видети да количина и карактер оксидационог средства, има утицаја како на кинетику, тако и на количину излуженог бакра. Мешана кинетика карактерише процес лужења халкопирита са азотном киселином и при лужењу уз оксидациони циклус. Оба случаја могу се приказати једначином (17). Лужење уз додаток ферисулфата одвија се по параболичној кинетици, која се може изразити једначином (19). Из хемијске и минералогске анализе види се да се испитивани узорак одликује присутношћу великих количина железа, која се појављује и у раствору. Обзиром да се ради о хетерогеним реакцијама, брзина растварања је диригована концентрационим градијентом кроз гранични слој. Услед тога рН на површини честице је већи од оног у раствору, што омогућује процесе хидролизе и појаве преципитата на самој површини честице. Ово је разлог што се у свим случајевима појављују у највећој мери дифузионо контролисани процеси, што се највише манифестује код случаја са додатим ферисулфатом. Ако се упореде количине излуженог бакра при лужењу уз оксидациони циклус и уз додаток ферисулфата, види се да — без обзира на временске разлике — количина излуженог бакра у оба случаја практично је иста. Ово показује да је присутно железо у руди довољно за одвијање потребних оксидационих процеса, на основу једначина (9) и (10).

(Примљено 22. септембра 1977)

REFERENCES

1. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chem. Technology", p. p. 249—70, 1971
2. H. Sheffer and L. Evans, "Copper leaching practices in the Western United States", U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines 1968
3. B. Thole, *Erzmetall*, 29, sv. 10, 453 (1976)
4. A. Bathellier et C. Madic, "Separation des metaux par extraction", Commissariat a l'energie atomique, No. 184, 7 (1973)
5. M. Wadsworth, "Rate Processes in Hydrometallurgy", Second Tutorial Symp. on Extractive Metallurgy, Univ. of Utah, Dec. 1972
6. Y. Auck and M. Wadsworth, "Physical and chemical factors in copper dump leaching", Int. Symposium of Hydrometallurgy, Univ. of Utah, Dec. 1973

7. C. Wagner und K. Grünwald, *Z. physik. Chem.* **40**, 455 (1938)
8. J. Woodcock, *Proc. Aust. Inst. Min. Met.*, **22A**, 47 (1967)
9. M. Ahmad, M. Sahi and A. Qureshi, *Pakistan Journal of Scientific Research*, **19**, No. 2—3 57—60 (1967)
10. M. Wadsworth, "Advances in the leaching of sulfide and oxide minerals", Second Tutorial Symposium on Extractive Hydrometallurgy, Univ. of Utah, Dec. 1972
11. F. Letowsky, "Podstawy Hydrometurgii", Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 1975

COPPER LEACHING FROM CHALCOPYRITE ORE. II.
INFLUENCE OF ACID CONCENTRATION AND PARTICLE SIZE
DISTRIBUTION

ALEKSANDAR N. GRIZO, FILIMENA A. POPOSKA and CVETANKA B. KUZMANOSKA

*Institute of Chemical and Control Engineering, Faculty of Technology, University of Skopje,
91001 Skopje*

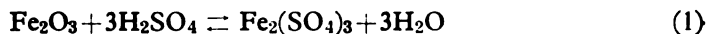
(Received 22 September 1977)

The influence of pH and particle size distribution on the kinetics of copper leaching of chalcopyrite ore from Bučim, S. R. Macedonia was investigated. In all cases, mixed kinetics characterizes the leaching. It could be shown that the quantity of leached copper, according to the hydrogen ion concentration, is not a first order reaction as it was expected. The quantity of leached copper contingent on the concentration of ferric ions is a power dependent function.

INTRODUCTION

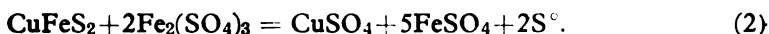
Continuing the investigation of the kinetics of chalcopyrite ore leaching¹, the influence of pH and the particle size distribution was of interest to become examined. In this case the necessary oxidizing agents were to be defined among the ore constituents with a higher oxidizing potential than chalcopyrite, such as the oxides of ferric iron and pyrite, which are soluble.

According to Pourbaix diagrams² it follows that the reaction

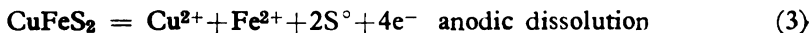


will shift to the right in the presence of a sufficient quantity of hydrogen ions.

In the presence of ferric sulfate the dissolution of chalcopyrite could be described¹ by the equation:



The dissolution of chalcopyrite in acid solution in the presence of ferric ions is to be interpreted as an electrochemical reaction, in which chalcopyrite is dissolved anodically with liberation of elemental sulfur. The liberated electrons are consumed for the reduction of ferric iron^{3,4}, according to the equations:



EXPERIMENTAL AND DISCUSSION

The investigations were carried out at $pH=1.0, 1.3$ and 1.7 respectively. Three different fractions were investigated with average sizes: $-0.2+0.1$ mm; $-2+1$ mm and $-5+2$ mm. Before leaching the samples were sterilized¹. As leaching agent sulfuric acid was used. Leaching was carried out by agitation with a stirrer at 300 rpm at room temperature and 250 hours of effective agitation. The ratio of the solid to liquid phase was 1 : 2.

1. Leaching kinetics of copper

The leaching curves showing the release of copper from the ore as a function of time for the above mentioned three different pH values and particle size fractions are plotted in Fig. 1. By linearization of the curves from Fig. 1 in the plot t/C_{Cu}

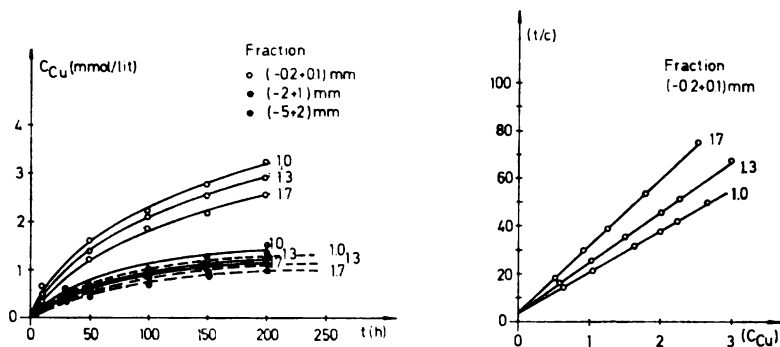


Fig. 1. Plot of C_{Cu} (mmol/l) vs. time (h) for different pH — values

Fig. 2. Linearization of curves from Fig. 1

vs. C_{Cu} , straight lines were obtained as it can be seen from Fig. 2, whose analytical expression is given by the equation

$$k_l c + k_p c^2 = t \quad (5)$$

which is in fact a result of mixed kinetics¹.

On the Table I the numerical values for the linear and parabolic constant derived from Eq. 5 are plotted.

According to the values of the linear and parabolic constants it comes out that the copper leaching, under the conditions applied, is to a high extent a diffusion rate controlled process.

From the $E-pH$ diagrams for the systems: iron-water and copper-iron-sulfur-water^{2,3}, it can be concluded that sulfur and hydroxides of ferric iron are stable in the water solution in the applied pH range. The result is that the copper leaching rate is in the highest degree determined by the diffusion rate of hydrogen ions through the porous layer of basic sulfates, hydroxides, and sulfur.

TABLE I

Fraction, mm	pH	k_t	k_p	% Cu leached
-0.2+0.1	1.0	2.70	17.24	37.0
"	1.3	3.25	19.37	32.0
"	1.7	4.35	27.8	27.7
-2+1	1.0	3.65	87.4	16.4
"	1.3	4.12	108.5	14.7
"	1.7	5.46	138.5	13.6
-5+2	1.0	4.20	119.7	16.5
"	1.3	4.75	142.5	15.0
"	1.7	6.04	198.2	13.2

According to the change of the linear rate term in Eq. (5) it is seen that independently of the fraction, it grows with the pH-increase. As it was mentioned¹ the rate constant decreases with the pH increase. On the other hand the linear constant, independently of the solvent pH value, shows an increase with the increase of the fraction size distribution.

As the linear constant is inversely proportional to the surface area exposed to the solvent¹, it is clear why the linear constant grows at the fractions with a higher size distribution.

From the change of the parabolic constant it may be noted that it grows with the increase of the pH of the solvent as well as with that on the fraction size. The explanation could be the same as in the previous case because this constant also changes in inverse proportion with the magnitude of the surface exposed to the solvent and the concentration of the latter. According to the value of the kinetic equation and the character of the curves on Fig. 1, a conclusion was drawn indicating that the concentration of hydrogen ions has influence on the copper release, but does not have any influence on the leaching kinetics for each fraction separately. From the shape of the curves, there is no clear-cut tendency existing toward the decline of the leaching rate.

2. Influence of hydrogen ion concentration on the copper leaching kinetics

The period in which leaching preserves a kinetic character can be obtained by equating the two terms on the left hand side of the Eq. (5). According to the data from Table I it can be concluded that by the smallest fraction the process is kinetically controlled by approximately one hour, and approximately half an hour by the fraction with higher size distribution. Accordingly, it appears that the leaching of chalcopyrite — in the condition applied — is a process dominantly diffusionaly controlled. In such cases, the leaching rate should be proportional to the hydrogen ion concentration¹, which could be expressed as

$$d\Delta n/dt = dc/dt = AD \Delta C/\Delta x. \quad (6)$$

Since

$$\Delta x = b\Delta n, \text{ it follows:}$$

$$dc/dt = AD \Delta C/b \Delta n = AD \Delta C/b'c.$$

Since

$$\begin{aligned} \text{pH} = \text{const.}, \Delta C = C, \text{ it follows:} \\ dc/dt = A D C/b'c, \end{aligned} \quad (7)$$

where: Δn — dissolved quantity of chalcopyrite (mol), c — copper concentration in the solution (mol/lit), and b and b' — constants.

The integration of Eq. (7), results in

$$c^2 = 2 (b' A C D) t = a' t. \quad (8)$$

Equation (8) shows that the released quantity of copper (c^2), according to the hydrogen ion concentration (C) is a first order dependence. From the data on the Fig. 1, and for any fraction separately, we could not obtain the dependence given by the Eq. (8). This probably has to be ascribed to the complex leaching mechanism. According to the experimental data, showing the influence of the hydrogen ion concentration on the released quantity of copper, for all the three investigated fractions a dependence was obtained which could be expressed as

$$c^2 = a [H^+]^p t. \quad (9)$$

The numerical values obtained for the constant and the exponent are presented in Table II.

TABLE II

Fraction, mm	a	p
—0.2+0.1	0.096	0.285
—2+1	0.025	0.295
—5+2	0.0167	0.300

From the values of the exponent it is clear that the hydrogen ion concentration has influence on the leaching kinetics, dependent on the fractions, but does not have any influence with the same fraction. From the exponent values, a conclusion can be reached that the hydrogen ion concentration has influence on the released copper quantity, as the concentration on power p is a part of the constant (a') of the Eq. (8).

For sake of clarity Fig. 3 could be used, where the plot of $c^2/[H^+]^p$ versus t is given.

From Eq. 9, it follows that if the exponent has the same value for a particular fraction, but for different pH values, the straight line obtained should pass through the origin. In this case, the slope should give the value of the constant (a). Figure 3 illustrates this contention.

The kinetic dependence on the hydrogen ion concentration indicates an order less than one, which serves as evidence that hydrogen ions are consumed not only for the chalcopyrite dissolution but also in the release of other soluble constituents of the ore.

Figure 3 shows the pH — effect of the released copper quantity at any time.

3. Iron leaching kinetics

Data for the iron release with time are plotted in Fig. 4, for the sieve fractions -2+1 mm only. The shape of the curves for the remaining fractions is the same.

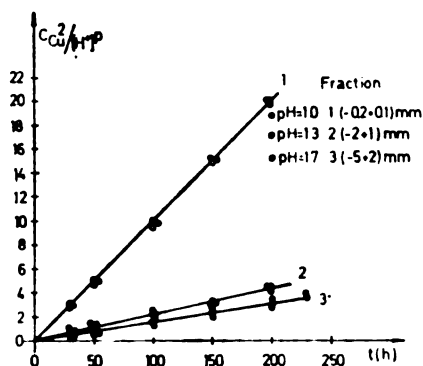


Fig. 3. Plot of $C_{Cu}^2/[H^+]^p$ vs. time for different fractions and pH — values showing no dependence on pH

The quantity of total and ferric iron in the leached solution could be expressed by the mixed kinetics equation¹, as

$$c = a t^n \tag{10}$$

In Table III the obtained numerical values of the constant and exponent for the three investigated fractions are presented.

TABLE III

Fraction, mm	pH	$C_{Fe, tot.} = a t^n$		$C_{Fe^{3+}} = a t^n$	
		a	n	a	n
-0.2+0.1	1.0	7.48	0.74	1.43	0.93
„	1.3	5.57	0.74	0.65	0.93
„	1.7	4.26	0.715	0.20	0.93
-2+1	1.0	6.3	0.71	0.68	0.91
„	1.3	5.15	0.97	0.37	0.91
„	1.7	4.48	0.68	0.32	0.90
-5+2	1.0	5.13	0.71	0.52	0.91
„	1.3	4.19	0.70	0.37	0.90
„	1.7	3.79	0.67	0.25	0.90

From the data in Table III, a mixed kinetics for the leaching of iron is obvious. In this case, the surface reaction is more expressed, compared with the copper leaching, where diffusion was mainly the rate controlling process. The above becomes clear if we take into consideration data for the enthalpy and the free energy of iron oxide and chalcopyrite dissolution^{1,2,3}.

The iron is leached from all the exposed surfaces of the present oxides, pyrite and chalcopyrite, while copper originates only from chalcopyrite which shows the lowest dissolution rate.

With the increase of the ρH value, the kinetic character of the leaching increase recedes, and the diffusional character takes over in overall kinetics of the leaching. This can be concluded from the decrease of the values of the exponent in Eq. (10), with the ρH increase of the solution. The simultaneous decrease of the constant a points to a decrease of the released quantity of iron with the solvent ρH increase, for the constant a contains the concentration of hydrogen ions.

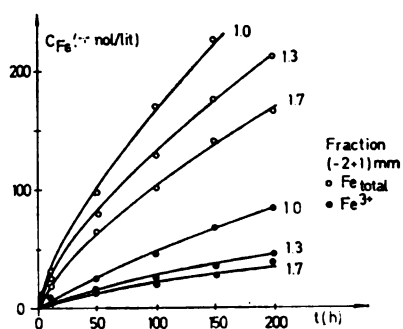


Fig. 4. Plot of C_{Fe} (mmol/l) vs. time for different ρH — values (fraction —2+1 mm)

The figures in the Table III show the influence of the particle size distribution. The surface reaction is more expressed by the fraction with the lowest particle size distribution, which is followed by the highest exponent values by this fraction.

From Fig. 4 the nearly linear time dependence of the iron concentration change can be seen. The ratio of ferric to total iron is the highest at the beginning with a tendency of decreasing later on. The ratio decreases because of the ferric iron consumption for different oxidaton processes.

4. The influence of iron on the copper leaching kinetics

From the analytical expression, showing the dependence of the release of copper and ferric iron with time, an analytical dependence was obtained having the form

$$c_{\text{Cu}} = p [C_{\text{Fe}^{3+}}]^q \quad (11)$$

The numerical values of the coefficient and the exponent for all the three investigated fractions depending on the ρH value of the solvent, are given in Table IV.

It may be seen that the released quantity of copper is not proportional to the quantity of ferric iron present in the solution, at any time. This can be concluded from the values of the exponent which changes depending on the particle size, but has practically the same value for identical fractions.

It should be taken into account that the released quantity of iron is dependent on the hydrogen ion concentration, which changes during the leaching process. As it was mentioned above, ferric iron is not being consumed for the chalcopyrite dissolution only, and this could be the cause for the lack of proportionality of the quantity of released copper to the concentration of ferric iron.

TABLE IV

Fraction, mm	pH	p	q
-0.2+0.1	1.0	0.16	0.572
„	1.3	0.24	0.570
„	1.7	0.403	0.568
-2+1	1.0	0.127	0.552
„	1.3	0.155	0.553
„	1.7	0.169	0.556
-5+2	1.0	0.131	0.543
„	1.3	0.143	0.544
„	1.7	0.156	0.542

It could be also pointed out that the lowest pH values correspond to the highest quantity of released copper, as well as ferric iron, which is observable in any particular fraction. The figures given in Table I and Table III, support this conclusion.

ИЗВОД

ЛУЖЕЊЕ БАКРА ИЗ ХАЛКОПИРИТНЕ РУДЕ. II. УТИЦАЈ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ КИСЕЛИНЕ И ГРАНУЛОМЕТРИЈСКОГ САСТАВА

АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО, ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА и ЦВЕТАНКА Б. КУЗМАНОСКА

Институт за хемијско и контролно инжењерство, Технолошки факултет, Универзитет у Скопљу, 91001 Скопље

Испитан је утицај pH средине и гранулометриског састава на кинетику лужења бакра из халкопиритне руде налазишта „Бучим“ у СР Македонији. При испитивању кинетике лужења бакра, показује се да се она одвија као мешана кинетика. Линеаризацијом кривих из слике 1 добијене су праве приказане на слици 2 чији је аналитички облик дат једначином (5). Бројчане вредности линеарне и параболичне константе дате су на табели I. Може се приметити да први члан једначине (5) расте са порастом pH средине независно од фракције. Исто се дешава и са другим — параболичним — чланом. Ово је јасно јер се оба мењају у обрнутој сразмери са површином изложеном растварачу — која се временом смањује — и са концентрацијом истог. У свим случајевима показује се да је кинетика лужења у већој мери дифузионо контролирана. Праћењем утицаја pH средине на кинетику лужења бакра, констатовано је да се она не одвија према изразу (8), како је очекивано, већ према изразу (9) који смо добили на основу експерименталних података. Бројчане вредности за константу и експонент из израза (9), дати су на табели II. Количина излуженог укупног и тровалентног железа може се приказати зависношћу (10). На табели III дате су вредности за константе и експоненте добијене на основу експерименталних података. На основу смањења вредности експонента са порастом pH средине може се закључити да кинетички карактер лужења све више уступа место дифузионом у укупној кинетици лужења. Количина излуженог бакра није пропорционална количини излуженог тровалентног железа. Добијена зависност, на основу експерименталних података, приказана је изразом (11) чије су бројне вредности дате на табели IV. Ово се може објаснити тако што се тровалентно железо троши не само на растварање халкопирита, већ и на друге оксидационе процесе.

(Примљено 22. септембра 1977.)

REFERENCES

1. A. N. Grizo, F. A. Poposka, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 47 (1978)
2. M. Pourbaix, "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*", Pergamon Press Oxford 1966
3. F. Letowsky, "*Podstawy Hydrometalurgii*", Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 1975
4. M. E. Wadsworth, "Advances in leaching of sulfide and oxide minerals", *Second Tutorial Symposium on Extractive Metallurgy*, University of Utah, Dec. 1972

NOTE — БЕЛЈИШКА

EFFECT OF DURATION OF PULSATING OVERPOTENTIAL IN ZINC ELECTRODEPOSITION ON MORPHOLOGY OF DEPOSITED ZINC*

KONSTANTIN I. POPOV, MILAN D. ANĐELIĆ and DUŠAN N. KEČA

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, 11001 Belgrade, and Oil Refinery, Belgrade

(Received 24 February 1977)

The possibility of compact zinc electrodeposition from zincate alkaline solutions in a prolonged pulsating overpotential electrolysis is shown.

It was recently shown¹ that compact and smooth zinc deposits can be obtained, in a wide range of current densities, by using pulsating overpotential electrolysis. It was shown also that electrodeposition at lower frequencies is more acceptable, from an energetic point of view, compared to deposition at higher ones. The purpose of this paper was to investigate the effect of the duration of electrodeposition, at optimal current density (in accordance with Ref. 1) on morphology of zinc deposits.

Zinc was deposited on a copper wire from an electrolyte containing 50 g/l ZnO in 10N KOH. The electrodeposition of zinc was carried out by a square-wave pulsating overpotential, at room temperature, in an open cell. The potentiostat, pulse generator and the procedure of preparing of the metallographic samples were the same as earlier reported ones². Counter and reference electrodes were of electrolytic zinc. Photomicrographs have been made using a magnification of $100\times$.

Results and discussion of the zinc deposits obtained by pulsating overpotential electrolysis at 12.25 mA/cm^2 for different duration of electrolysis are shown in Fig. 1. It is seen from Fig. 1, that increasing of the time of electrolysis leads to an

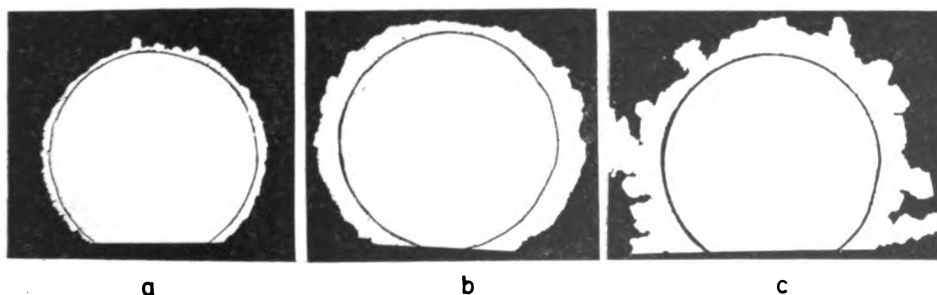


Fig. 1. Zinc deposits obtained by pulsating overpotential of 10 Hz at 12.25 mA/cm^2 . Times of deposition: a. 80 min; b. 160 min; c. 400 min.

* Presented on the 4th Yugoslav Symposium on Electrochemistry, Dubrovnik, June 1975

increase of surface roughness of zinc deposit. Regardless of this, dendrites were not observed. In the case of pulsating current electrolysis³ at 5.0 mA/cm² at low frequency of pulsation, dendrites appeared after ~9 hours of deposition. Hence, by using pulsating overpotential deposition an approximately two times larger quantity of zinc was deposited in compact form at 12.25 mA/cm². The upper limit of time of deposition, in which compact zinc can be obtained, at such and lower current densities will be the object of further investigations.

Acknowledgements. The authors are indebted to the N. S. F. (U. S. A.) for its sponsorship under the PL-480 Program and to the Research Fund of the SR of Serbia, whose material support has made this work possible.

ИЗВОД

УТИЦАЈ ВРЕМЕНА ТРАЈАЊА ЕЛЕКТРОЛИЗЕ НА МОРФОЛОГИЈУ ЦИНКА ТАЛОЖЕНОГ ПУЛСИРАЈУЋОМ ПРЕНАПЕТОШЋУ

КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, МИЛАН Д. АНЂЕЛИЋ и ДУШАН Н. КЕЧА

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду и Рафинерија нафте, Београд

Показана је могућност добијања компактних талоба цинка при дуготрајном таложењу из цинкатног електролита, применом пулсирајуће пренапетости.

(Примљено 24. фебруара 1977)

REFERENCES

1. K. I. Popov, D. N. Keča, M. D. Andelić, *J. Appl. Electrochem.*, submitted for publication
2. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *Ibid.*, **6**, 345 (1976)
3. V. V. Romanov, *Zhurn. prikl. khim.*, **36**, 1057 (1963)

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités à Beograd, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Beograd

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Beograd, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског Друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Југославия.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Југославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université à Beograd, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. ĐEŠPIĆ, Đ. DIMITRIJEVIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, Đ. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 494, 11001 Beograd

САДРЖАЈ

<i>Д. Јерemiћ, И. Гујман, Р. Пејровић и С. Милосављевић: ¹H NMR спектри cis и trans-5-хидрокси-2-етил-1,3-диоксана*</i>	1
<i>М. А. Перјал и К. М. Појов-Перјал: Хемија 2,4-диоксотиазолидина. VII. Реакција 2,4-диоксотиазолидина са анхидридима неких дикарбонских киселина*</i>	9
<i>М. А. Перјал и К. М. Појов-Перјал: Хемија 2,4-диоксотиазолидина. VIII. Синтеза N-ацилдеривата 2,4-диоксотиазолидина*</i>	13
<i>Б. С. Пекић, Љ. С. Илић и С. М. Јовановић: Разлагање декстрана до олигомера у растворима хлороводоничне киселине</i>	11
<i>И. Ђ. Бурић, К. И. Николић и А. Ђ. Алексић: Механизам екситације комплексних једињења мангана (II) са кватернерним амонијумовим солима</i>	25
<i>Ђ. М. Пејковић, М. С. Павловић и А. В. Кобаи: Диполни моменти неких диалкил-кетона*</i>	31
<i>С. И. Мацура, Д. Б. Караулић и Д. Р. Вучелић: Одређивање степена јонске измене у зеолитима методом пулсне ²³Na нуклеарне магнетне резонанције*</i>	37
<i>Д. Б. Караулић, Н. О. Јурањић, С. И. Мацура и Д. Р. Вучелић: Проучавање покретљивости циклохексана у кавезу зеолита 13X PMR спектроскопијом*</i>	43
<i>А. Н. Гризо и Ф. А. Појоска: Лужење бакра из халкопиритне руде у присуству оксидујућих средстава*</i>	47
<i>А. Н. Гризо, Ф. А. Појоска и Ц. Б. Кузманоска: Лужење бакра из халкопиритне руде. II. Утицај концентрације киселине и гранулометријског састава*</i>	59
<i>К. И. Појов, М. Д. Анђелић и Д. Н. Кеџа: Утицај времена трајања електролизе на морфологију цинка таложеног пулсирајућом пренапетости (Белешка)*</i>	67

* Текст на страном језику

CONTENTS

<i>D. Jeremić, I. Gutman, R. Petrović and S. Milosavljević: ¹H NMR Spectra of cis- and trans-5-Hydroxy-2-Ethyl-1,3-Dioxanes</i>	1
<i>M. A. Pergal and K. M. Popov-Pergal: Chemistry of 2,4-Dioxothiazolidine. VII. Reaction of 2,4-Dioxothiazolidine with Anhydrides of Some Dicarboxylic Acids</i>	9
<i>M. A. Pergal and K. M. Pergal: Chemistry of 2,4-Dioxothiazolidine. VIII. Synthesis of N-Acyl Derivatives of 2,4-Dioxothiazolidine</i>	13
<i>B. S. Pečić, Lj. S. Ilić and S. M. Jovanović: Decomposition of Dextran into Oligomers in Aqueous HCl Solutions*</i>	17
<i>I. Đ. Burić, K. I. Nikolić and A. Đ. Aleksić: The Mechanism of Excitation of Complex Compounds of Manganese(II) with Quaternary Ammonium Salts*</i>	25
<i>Đ. M. Petković, M. S. Pavlović and A. V. Kobaš: Dipole Moments of Some Dialkyl Ketones</i>	31
<i>S. I. Macura, D. B. Karaulić and D. R. Vučelić: Determination of Ion Exchange Degree in Zeolites by Pulsed ²³Na Nuclear Magnetic Resonance</i>	37
<i>D. B. Karaulić, N. O. Jurančić, S. I. Macura and D. R. Vučelić: Cyclohexane Mobility in a 13X Zeolite Cage Examined by Use of PMR Spectroscopy</i>	43
<i>A. N. Grizo and F. A. Poposka: Copper Leaching from Chalcopyrite Ore in Presence of Oxidizing Agents</i>	47
<i>A. N. Grizo, F. A. Poposka and C. B. Kuzmanoska: Copper Leaching from Chalcopyrite Ore. II. Influence of Acid Concentration and Particle Size Distribution</i>	59
<i>K. I. Popov, M. D. Andelić and D. N. Keča: Effect of Pulsating Overpotential in Zinc Electrodeposition on Morphology of Deposited Zinc (Note)</i>	67

* In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИП Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Sci
5
17

Srpsko hemijsko društvo

GHDBAX 43 (4) 69-153 (1978)
YU-ISSN 017-0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕЦКА 4 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

Гласник Хемичкој друштва Београд је гласило Српској хемичкој друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкана штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне индустријске заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. БОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-БУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕВЧАНОВИЋ

THE FORMATION OF CYCLIC ETHERS FROM OLEFINIC ALCOHOLS.
IV¹. THE OXIDATIVE CYCLIZATION OF 4-PENTEN-1-OL BY MEANS
OF TETRAVALENT LEAD COMPOUNDS^{2,*}

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ^{**}, ŽIVORAD ČEKOVIĆ, JEZDIMIR STANKOVIĆ,
SILVIJA DJOKIĆ-MAZINJANIN, DRAGAN MARINKOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, and Institute of Chemistry,
Technology and Metallurgy, Belgrade*

and

STANIMIR KONSTANTINOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Sostozar Marković University, Kragujevac

(Received 28 September 1977; revised 7 November 1977)

When 4-penten-1-ol (I) is treated with lead tetraacetate, lead tetrabenzoate or lead tetraacetate/metal chloride (lithium chloride, cupric chloride), it undergoes, in major part, oxidative cyclization (by way of intramolecular addition of the hydroxyl oxygen to one of the olefinic carbons) and affords a mixture of substituted five-membered and six-membered cyclic ethers (II and III, respectively), the ratio of which depends markedly on the reaction conditions used. The results obtained indicate that the cyclic ether products may be formed by different mechanistic pathways, involving homolytic and heterolytic processes.

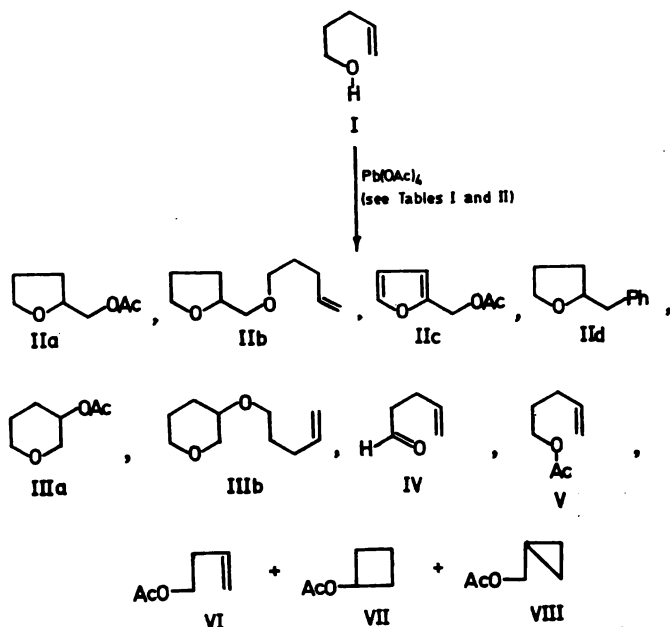
It was reported previously that when 4-penten-1-ol (I) (Scheme 1) is oxidized thermally by lead tetraacetate (hereafter referred to as LTA) in refluxing benzene, tetrahydrofurfuryl acetate (IIa) and tetrahydro-2H-pyran-3-yl acetate (IIIa) are obtained in a total yield (IIa + IIIa) of 40%⁴ or 71—90%^{5,6}, the ratio IIa/IIIa being 35:65⁴ or 18:82⁶, respectively. We have repeated this reaction under various experimental conditions (thermal and UV-photolytic), using as solvent benzene, cyclohexane or alcohol I, and have obtained the results given in Table 1. By performing the LTA oxidation of I in refluxing benzene as described earlier⁴ (run 1), it was found that the total yield of cyclic ethers (II + III) amounted to 84% and that the ratio of five-membered to six-membered cyclization products (*i.e.* II/III) was 40:60². It should be noted that in this and other LTA oxidations of I performed in nonpolar solvents (runs 1—8), in addition to the acetoxy ethers IIa and IIIa, which were the major cyclization products, small amounts (1—5.5%) of other cyclic ethers, *i.e.* the 4-pentenyl ethers IIb and IIIb, and furfuryl acetate (IIc), were also obtained (Scheme 1). Noncyclization products formed in these reactions were the expected 4-pentenal (IV) (1—7%), 4-penten-1-yl acetate (V) (4—7%) and a mixture of fragmentation acetates (1—2%), consisting of the unrearranged 3-buten-1-yl acetate (VI) and the rearranged cyclobutyl acetate (VII) and cyclopropanemethyl acetate (VIII), in a VI/VII/VIII ratio of about 25:25:50⁷.

* Communication 37 on „Reactions with lead tetraacetate”. For paper 36 see reference 3.

** Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P.O.B. 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

- The formation of these three fragmentation products in the LTA reaction of 4-penten-1-ol (I) (and of 4-pentenoic acid) was discussed previously⁷.

As can be seen from Table I, the total yield of cyclization products (II+III) and the ratio of five-membered cyclic ethers (II) to six-membered cyclic ethers (III) are not altered appreciably by changing, in the thermal oxidation, the temper-



Scheme 1

ature (runs 1 and 2), the solvent (runs 1 and 3), and the relative amount of solvent (runs 1, 6 and 7); with an excess of LTA (run 5) the total yield of cyclization products (II+III) was somewhat improved and the proportion of the six-membered tetrahydropyran derivatives (III) was slightly larger. In the UV-photolytic reaction (run 8) 15% of 2-benzyltetrahydrofuran (IIId) was also formed, but the II/III ratio was not markedly different from that obtained in the thermal reactions (e.g. runs 1, 2, 6)*. Even when the relatively polar substrate, *i.e.* 4-penten-1-ol (I), was used as solvent (namely in large excess), the yield of the ring closure reaction (II+III) and the II/III ratio were almost the same (run 9) as those obtained in the LTA oxidation in benzene (e.g. run 1). However, in this case the reaction was exothermic and very fast (even when external cooling in ice was applied) and the major cyclization products were not the acetoxy ethers IIa and IIIa but the corresponding five- and six-membered cyclic 4-pentenyl ethers IIb and IIIb.

Among various lead tetraacylates, only lead tetrabenzoate has been shown⁶ to be comparable to LTA in its efficiency to cyclize saturated alcohols to tetrahydrofuran-type ethers, by way of internal 1,5-hydrogen abstraction in the intermediate alkoxy radicals. We have now used lead tetrabenzoate for oxidizing 4-penten-1-ol (I) in refluxing benzene, and have found that this reagent is similar to

* If 2-benzyltetrahydrofuran (IIId) is not taken into account, the (IIa+IIb)/(IIIa+IIIb) ratio in the photolytic reaction is 34:66.

TABLE I
Distribution of cyclization ether products II and III (Scheme 1) obtained in the LFA oxidations of 4-penten-1-ol (I) in different solvents and under various conditions

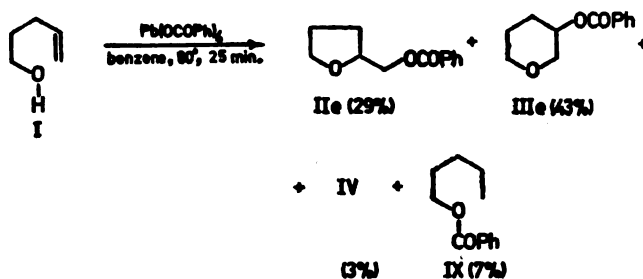
Run	Reaction conditions ^a (Solvent, temperature, molar ratio I/LFA/solvent, time)	Yields ^b (in %) and ratios of cyclic ether products ^c						
		IIa	IIb	IIc	IIIa	IIIb	II + III	II/III
1	benzene, 80°, 1:1:18, 40 min	30	1	3	48	2	84	40:60
2	benzene, 20°, 1:1:18, 42 hr	29.5	1	2.5	46.5	1.5	81	41:59
3	cyclohexane, 80°, 1:1:18, 40 min	31	1	3	46	2	83	42:58
4	benzene, 80°, 1:0.5:18, 15 min	26.5	3	2	39	5.5	76	41:59
5	benzene, 80°, 1:4:72, 15 hr	27	0.5	3	59.5	1	91	34:66
6	benzene, 80°, 1:1:270, 40 min	33	1.5	2	49	2	87.5	42:58
7	benzene, 80°, 1:1:9, 15 min	31	2	2	44	3	82	43:57
8	UV-Bv, benzene, 20°, 1:1.5:195, 5 hr	22.5	1.5	-	44	2	85	46:54
		(+15% of IIId)						
9	I as solvent, 0-5°, 10-13:1, 5 min	6.5	26	-	9	37	78.5	41:59

^a Runs 1-7 were carried out (until disappearance of Pb^{IV}) with 0.05 mol of alcohol I and amounts of LFA and solvent corresponding to the molar ratios given in the Table; run 8 was performed with 0.015 mol of I, and run 9 with 0.025 mol of LFA.

^b Yields were calculated from analytical gas chromatograms, and are based on the non-excess component.

^c Other products formed in these reactions were 3-7% of unchanged I, 1-4% (7% in run 9) of 4-pentenal (IV), 4-7% of 4-penten-1-yl acetate (V) and 1-2% of fragmentation acetates, i.e. 3-buten-1-yl acetate (VI), cyclobutyl acetate (VII) and cyclopropanemethyl acetate (VIII).

LTA in effecting intramolecular alkoxylation of the olefinic double bond. Namely, as shown in Scheme 2, ring closure is here also the major process and the ratio of five-membered to six-membered cyclic benzoyloxy ethers (IIe/IIIe) is again 40:60.



Molar ratio I/Pb(OOCPh)₄/benzene = 1:1:45 (I, 0.05 mol)

Total yield IIe + IIIe = 72% (Recovered I = 11%)

Ratio IIe/IIIe = 40:60

Scheme 2

This preference for intramolecular 1,6-addition of the hydroxyl oxygen to the olefinic double bond (leading to tetrahydropyran-type ethers III), as compared to 1,5-addition (resulting in the formation of five-membered cyclic ethers II), in the LTA and lead tetrabenzoate oxidation of 4-penten-1-ol (I) in benzene, cyclohexane or I (as solvent), is in marked contrast to other cyclizations of alcohol I, involving either homolytic processes *via* intermediate 4-penten-1-yloxy radicals^{8,9} or heterolytic reactions initiated by attack of external reagents on the ethylenic linkage^{1,10,11}, which [for entropy and/or direction of orbital overlap reasons (homolytic processes)^{9,12}, and cation stability and/or entropy reasons (heterolytic reactions)^{1,10,11}] all afford exclusively or in high predominance five-membered tetrahydrofuran-type derivatives. It should be noted that in the LTA oxidations (in benzene or cyclohexane) of other flexible and semi-flexible Δ^4 -alkenols, such as 1-nonen-5-ol², 1-cyclohexene-1-propanol¹³, (*Z*)-9-hydroxy-12-octadecenoic acid methyl ester¹⁴, 4-cycloocten-1-ol¹⁵ and 1-phenyl-4-cycloocten-1-ol¹⁶, mixtures of five- and six-membered cyclic ethers were also obtained, in which the ether products with the larger ring often predominate.

A rather dramatic difference in the distribution of cyclic ether products (II and III) was observed when the LTA oxidation of 4-penten-1-ol (I) was performed in the presence of pyridine as additive (Table II). Under thermal conditions at 80° in benzene containing 2 or 8 mol-equivalents of pyridine (runs 10 and 11, respectively) and under UV-photolytic conditions at 20° in benzene containing 1.5-2 mol-equivalents of pyridine (run 12), the five-membered tetrahydrofurfuryl acetate (IIa) was formed in large excess, and, in addition, 2-benzyltetrahydrofuran (IIc) was also produced, so that the (IIa+IIc)/IIIa ratio (*i.e.* ratio of five-membered to six-membered cyclic ethers) was 97-98:3-2. These results indicate that in the LTA oxidation of alcohol I, reaction conditions can seriously affect the nature and/or reactivity of the intermediate species generated by homolytic and heterolytic pathways.

TABLE II

Distribution of cyclization ether products II and III (Scheme 1) obtained in the LTA oxidations of 4-penten-1-ol (I) in benzene, in the presence of pyridine

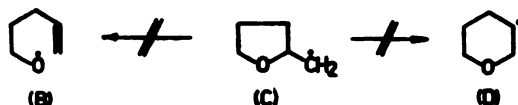
Run	Reaction conditions ^a (Temperature, molar ratio I/LTA/benzene/pyridine, time)	Cyclic ether products ^b			Ratio II/III
		Yields ^c (in %)	IIa	IIId	
10	80°, 1:1:18:2, 15 min	58	12	2	97:3
11	80°, 1:1:18:8, 15 min	71	8	1.5	98:2
12	UV-hν, 20°, 1:1.5:195:1.5, 2.5 hr	68	16	2.5	97:3

a) Runs 10—12 were performed with 0.015 mol of alcohol I.

b) See footnote c) in Table I for other (noncyclization) products obtained in these reactions. The yield of 4-pentenal (IV) was 5% in run 10, 9—12% in run 11, and 4% in run 12.

c) See footnote b) in Table I.

The following facts should be taken into account when considering the possible mechanistic pathways of the LTA oxidations of alcohol I described above (Tables I and II). (1) Tetrahydrofurfuryl radicals (C) (Scheme 3), generated in the reduction of tetrahydrofurfuryl bromide with tributyltin hydride (in toluene), do not rearrange (under the conditions used) to tetrahydro-2*H*-pyran-3-yl radicals (D) or to 4-penten-1-yloxy radicals (B), since 2-methyltetrahydrofuran was the only product obtained in this reaction¹⁷. (2) 2-Benzyltetrahydrofuran (IIId), which, according to available

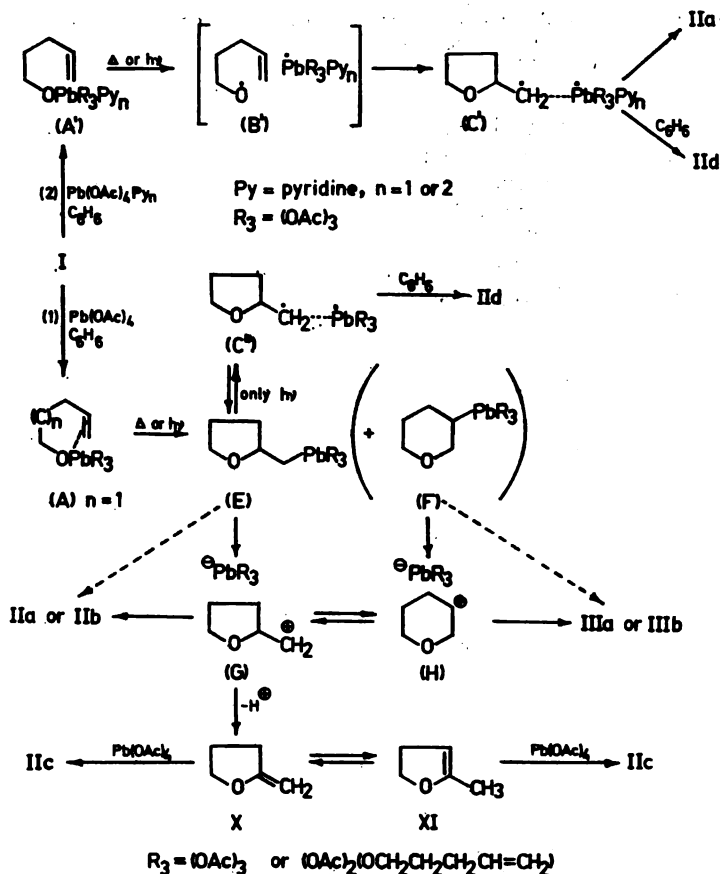


Scheme 3

evidence¹⁸, arises from attack of tetrahydrofurfuryl radicals (C) on benzene (solvent)¹⁷, was obtained from I (in moderate yield), as described above, in the thermal and photolytic LTA-pyridine reactions (Table II) and in the photolytic LTA reaction (Table I, run 8), but could not be detected in the thermal LTA reactions (Table I, runs 1—7). (3) The almost exclusive formation of five-membered cyclic ethers (IIa and IIId) in the LTA-pyridine reactions of I (Table II), and the absence of addition cyclization products in the LTA-pyridine oxidation of 5-hexen-1-ol (reported previously)¹⁵, is in accordance with the behaviour of 4-penten-1-yloxy radicals (B) and 5-hexen-1-yloxy radicals, generated, for instance by photolysis of the nitrite esters of 4-penten-1-ol and 5-hexen-1-ol, respectively⁹. (4) The intermediacy of tetrahydrofurfuryl radicals (C) in the photolytic LTA oxidation (in benzene) of I and the thermal LTA-pyridine oxidation (in benzene) of I has been confirmed by the ESR technique¹⁹, but in the thermal LTA reaction (in benzene) of I without added pyridine these radicals (C) could not be detected (by the same technique)¹⁹. (5) Tetrahydrofurfuryl carbonium ions (G) generated by hydrolysis of tetrahydrofurfuryl tosylate^{1,20} or bromide²⁰, by acetolysis of tetrahydrofurfuryl tosylate^{4,17} and by the LTA decarboxylation of 2-tetrahydrofuranacetic acid¹⁷ undergo partial rearrangement to tetrahydro-2*H*-pyran-3-yl cations (H). It should also be noted that the results of the LTA decarboxylation of 2-tetrahydrofuran-

acetic acid¹⁷ are considerably different from those obtained in the present study (Tables I and II), *i.e.*, irrespective of the conditions used (thermal or photolytic in benzene, thermal in benzene in the presence of various amounts of pyridine), 2-benzyltetrahydrofuran (II_d), which is produced from tetrahydrofurfuryl radicals (C), was formed in high yield (40–65%), the total yield of cyclic ethers derived from the carbonium ions (H) and (G) was relatively modest (16–36%), and their five-membered to six-membered ring ratio was always in favour of the five-membered cyclization products (77–88:23–12).

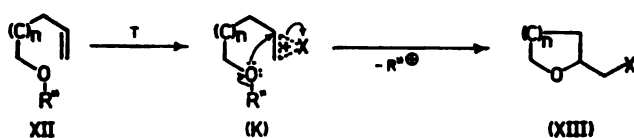
Therefore, it appears that in the thermal or photolytic LTA cyclization of 4-penten-1-ol (I) in benzene, cyclohexane or I (as solvent), *in the absence of pyridine*, a 4-pentenyl-lead(IV)-acetate intermediate (A) (Scheme 4, pathway 1) is first



Scheme 4

formed, in which tetravalent lead is intramolecularly associated (by π -bonding) to the olefinic double bond of the alkenyloxy moiety^{21,22}. This alkoxide complex (A) would then decompose directly, *via* the tetrahydrofurfuryl lead compound (E) and without the intervention of tetrahydrofurfuryl radicals (C), to the primary tetrahydrofurfuryl cation (G), which then undergoes equilibrating isomerization

-1-ol, and particularly 6-hepten-1-ol and 7-octen-1-ol) also afford addition cyclization ether products when treated with LTA in refluxing benzene². In contrast, an intermediate bridged plumbinium ion of type (J) (Scheme 5) would be expected to undergo intramolecular addition of the hydroxyl oxygen only when it is derived from olefinic alcohols containing a 4-en-1-ol (J, $n=1$) or 5-en-1-ol system (J, $n=2$), similarly to internal addition processes (Scheme 6) involving bridged cation species (K), *i.e.* mercurinium ions (oxymercuration reactions) and halonium ions (reactions with halogens, N-bromosuccinimide and *tert*-butyl hypobromite), which have been found to occur with Δ^4 - and Δ^5 -ethylenic alcohols (XII, $R''=H$, $n=1$ and 2), but not with unsaturated alcohols having a more remote double bond (XII, $R''=H$, $n>2$)²¹. In addition, it is known that some of these intramolecular cyclization reactions (Scheme 6), *e.g.* with molecular halogen and with N-bromo-



T = Hg(OAc)₂, HgCl₂, Cl₂, Br₂, I₂, NBS, Me₃COBr
 $R''=H$; X = halogen or HgZ (Z = OAc or Cl); $n=1$ or 2
 $R''=alkyl$; X = halogens; $n=1$ or 2
 (When $n>2$, cyclization is not observed)

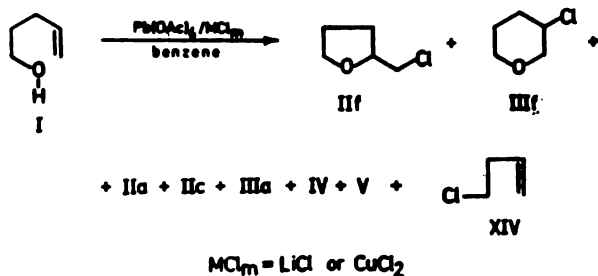
Scheme 6

succinimide, also take place, in part, when the substrate used is an olefinic ether of the ω -alkoxy-1-alkene type (XII, $R''=alkyl$, $n=1$ and 2)^{25,26}. However, when unsaturated ethers such as 5-methoxy-1-pentene, 5-ethoxy-1-pentene and 5-*tert*-butoxy-1-pentene were treated with LTA in refluxing benzene, the acetoxyated cyclic ethers IIa and IIIa were not formed, indicating that the bridged plumbinium ion (J) (Scheme 5) is not a probable intermediate in the LTA oxidation of 4-penten-1-ol (I) and other olefinic alcohols*.

When the LTA oxidation of 4-penten-1-ol (I) is carried out (under thermal or UV photolytic conditions) *in the presence of pyridine* (Table II), tetravalent lead in the initially formed alkenyloxy-lead(IV)-acetate is coordinated to pyridine (stronger coordinator) in the form of the complex (A') (Scheme 4, pathway 2), and therefore cannot be internally associated to the double bond (weaker coordinator)²². Decomposition of this alcoholate and intramolecular addition, probably *via* a species having 4-pentenyl radical character (B'), affords the tetrahydrofurfuryl radical associated to the lead containing moiety (C'), which is converted in major part to tetrahydrofurfuryl acetate (IIa) (by direct ligand transfer or more or less simultaneous oxidation and fast acetate ion addition), and in minor part to 2-benzyltetrahydrofuran (IIb) (by reaction with solvent — benzene).

* However, these negative results do not represent definitive evidence for the non-existence of the plumbinium ion (J) (Scheme 5) as intermediate in the LTA oxidation of I, since in the reaction of 5-methoxy-1-pentene (XII, $R''=Me$, $n=1$) (Scheme 6) with mercuric acetate, the intermediately formed mercurinium ion (K, $R''=Me$, X = HgOAc, $n=1$) apparently does not undergo internal ring closure to the cyclic ether XIII (X = HgOAc, $n=1$)²⁵.

The thermal oxidation of 4-penten-1-ol (I) with LTA in benzene, in the presence of lithium chloride or cupric chloride (Scheme 7), affords predominantly the acetoxyated cyclic ethers IIa, IIc and IIIa, but also, as minor products, the cyclic chloro ethers IIf and IIIf (Table III). In all cases the five-membered tetrahydrofurfuryl chloride (IIf) was formed in larger amount than the six-membered tetrahydro-2*H*-pyran-3-yl chloride (IIIf), the IIf/IIIf ratio being particularly in favour of IIf when one molar equivalent of lithium chloride was used (run 13).



Scheme 7

This suggests that here also tetravalent lead in the initially produced alkenyloxy-lead(IV)-acetate is, in part, coordinated to chloride anion(s)^{7,18,27}, and that such a complex of the type $[(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{O})(\text{AcO})_3\text{PbCl}_n]^{n-}$ ($n=1$ or 2), which is similar to the pyridine complex (A') (Scheme 4), then undergoes further reaction to the final tetrahydrofurfuryl chloride product (IIf) by a mechanistic course resembling pathway 2 in Scheme 4 and involving direct chlorine atom transfer (without rearrangement) from chlorine-containing Pb(IV)- or Pb(III)-complex species to tetrahydrofurfuryl radicals (C)^{7,27}. However, in these oxidations the competing „normal” reaction (Scheme 4, pathway 1) predominates, affording the cyclic acetoxy ethers IIa, IIc and IIIa (Table III)*. Besides, it appears that the five-membered and six-membered cyclic chloro ethers IIf and IIIf may also be formed by attack of chloride anions on the respective carbonium ions (G) and (H) (or on the lead containing species (E) and (F)), this assumption being supported by the observation that the total yield of the cyclic chloro ethers (IIf+IIIf) and the amount of the six-membered tetrahydro-2*H*-pyran-3-yl chloride (IIIf), with respect to the five-membered tetrahydrofurfuryl chloride (IIf), increase by increasing the relative amount of added lithium chloride (runs 13, 14 and 15). When cupric chloride was used as additive, similar results were obtained (Table III, runs 16, 17 and 18), but the relative proportion of the six-membered cyclic chloro ether IIIf was somewhat larger (compare runs 16 and 17 with runs 13 and 14), this being again indicative of a dual mechanism controlling the formation of the chloro ethers IIf and IIIf (see above), and of the possibility that even if tetrahydrofurfuryl radicals (C) are formed (according to a sequence similar to pathway 2 in Scheme 4), they can be oxidized by copper(II) to tetrahydrofurfuryl cations (G), which would then undergo partial ring expansion to cations (H), followed

* This could mean that in the 4-penten-1-ol-lead(IV)-acetate intermediate intramolecular association of tetravalent lead with the olefinic double bond system is more easily achieved (and more efficient) than coordination with chloride anions.

by chloride ion addition to give II_f and III_f, respectively. It should be noted that in the LTA/metal chloride oxidation of 4-penten-1-ol (I), the only fragmentation

TABLE III
Distribution of cyclization ether products II and III
(Scheme 7) obtained in the thermal LTA/metal chloride
oxidations of 4-penten-1-ol (I) in benzene

Run	Reaction conditions in benzene ^a (Temperature, molar ratio I/LTA/benzene/MCl _m , time)	Yields (in %) ^b and ratios of cyclic ether products ^c				
		II _f (II _f /III _f)	III _f	II _a	II _c	III _a ((II _a + II _c)/III _a)
13	80°, 1:1:18:1(LiCl), 10 min	6.5 (93:7)	0.5	48 (61:39)	2.5	32
14	80°, 1:1:18:5(LiCl), 5 min	10.5 (87.5:12.5)	1.5	40 (63:37)	4	26
15	80°, 1:1:18:10(LiCl), 5 min	18 (72:28)	7	35 (63.5:36.5)	5	23
16	80°, 1:1:18:1(CuCl ₂), 20 min	6.5 (72:28)	2.5	21 (42:58)	4	34
17	80°, 1:1:18:2(CuCl ₂), 20 min	15 (75:25)	5	17 (39:61)	4	33
18	25°, 1:1:18:2(CuCl ₂), 21.5 hr	13 (80:20)	3	24 (40:60)	5	43

^a) All reactions were carried out with 0.05 mol of I.

^b) See footnote b in Table I.

^c) In addition to unchanged I and the noncyclization products IV and V (see footnote c in Table I), about 1–2% of the fragmentation chloride XIV, i.e. 4-chloro-1-butene, was obtained in these reactions.

product detected in very low yield (1–2%) was the unrearranged 4-chloro-1-butene (XIV) (Scheme 7), this being in agreement with the results obtained in the LTA/metal chloride decarboxylation of 4-pentenoic acid⁷.

Acknowledgement. — The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL*

Instruments and techniques used for gas chromatography, fractional distillation and for recording spectral (IR, NMR and mass) data were the same as those described previously¹⁰. All compounds synthesized for use as reactants or for comparison purposes, and which were known in the literature, gave satisfactory elemental analyses and had correct spectral characteristics.

The thermal and UV-photolytic oxidation of 4-penten-1-ol (I) with lead tetraacetate**, lead tetrabenzoate (m.p. 186—187°)²⁸ and lead tetraacetate/additive (dry pyridine, anh. lithium chloride, anh. cupric chloride) were performed (until disappearance of tetravalent lead) according to known procedures^{18,29}, with the amounts and relative proportions of reactants and solvent (benzene or I), and under general reaction conditions given in Tables I, II, III and in Scheme 2. After the usual work-up (when pyridine was used as additive the filtered reaction mixture was first washed with water and dilute HCl)^{18,29}, the reaction products were separated and analyzed (isolated when necessary) by gas chromatography, using different columns (Carbowax 20M, Silicone GE XE-60, TCEP or Apiezon L adsorbed on Chromosorb P or W or on Celite). They were identified and characterized by comparison of their gas chromatographic retention times and IR, NMR and mass spectral data with those of authentic compounds. Tables I, II and III and Scheme 2 show the distribution of these products in various runs.

Procedures reported in the literature were used for the preparation of 4-penten-1-ol (I)¹¹, and the following reaction products: 4-penten-1-yl acetate (V)^{1,30}, 4-penten-1-yl benzoate (IX)³⁰, 4-pentenal (IV)^{1,11}, tetrahydrofurfuryl acetate (IIa)^{23,31}, furfuryl acetate (IIc)^{23,32}, 2-benzyltetrahydrofuran (II d)³³, tetrahydrofurfuryl benzoate (IIe)³¹⁻, tetrahydrofurfuryl chloride (II f)¹¹, tetrahydro-2H-pyran-3-yl acetate (IIIa)^{4,23} (from tetrahydro-2H-pyran-3-ol¹¹), tetrahydro-2H-pyran-3-yl chloride (III f)¹¹, 3-buten-1-yl acetate (VI)³⁴, cyclobutyl acetate (VII)³⁵, cyclopropanemethyl acetate (VIII)³⁵ and 4-chloro-1-butene (XIV)³⁶.

The following procedure³⁷ was used for the preparation of the ether products 5-(tetrahydrofurfuryloxy)-1-pentene (IIb) and 5-(tetrahydro-2H-pyran-3-yloxy)-1-pentene (IIIb): Powdered potassium hydroxide (0.025 mol) was added in small portions to a stirred mixture of 0.025 mol of tetrahydrofurfuryl alcohol or tetrahydro-2H-pyran-3-ol¹¹ and 0.05 mol of 5-bromo-1-pentene³⁸ (exothermic reaction). The resulting mixture was heated for 3 hours on a water-bath, cooled to room temperature, treated with water (25 ml) and extracted several times with 25 ml portions of diethyl ether. The combined ethereal extracts were washed with water saturated with sodium sulfate (2 × 25 ml) and dried (CaSO₄). After removal of solvent, the residue was subjected to preparative gas chromatography (column 2 m × 6 mm, Carbowax 20M on Chromosorb W (20%), temp. 165°, H₂ flow-rate 60 ml/min), affording the pure cyclic ether IIb or IIIb, respectively. 5-(Tetrahydrofurfuryloxy)-1-pentene (IIb); IR (CCl₄): ν_{\max} = 3080, 1630, 1115, 1070, 990, 920 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 1.45—2.35 (eight H, C—CH₂—C, complex m), 3.38 and 3.73 (seven H, O—CH₂ and O—CH, two m), 4.97 (two H, =CH₂, m), 5.81 (one H, =CH, m). (Found: C, 70.70; H, 10.57%. Calc. for C₁₀H₁₈O₂ (170.24): C, 70.55; H, 10.66%). 5-(Tetrahydro-2H-pyran-3-yloxy)-1-pentene (IIIb); IR (CCl₄): ν_{\max} = 3080, 1640, 1105, 1085, 1025, 985, 910, 870, 860 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 1.25—2.35 (eight H, C—CH₂—C, complex m), 3.49 (seven H, O—CH₂ and O—CH, complex m), 4.98 (two H, =CH₂, m), 5.80 (one H, =CH, m). (Found: C, 70.48; H, 10.62%. Calc. for C₁₀H₁₈O₂ (170.24): C, 70.55; H, 10.66%).

Tetrahydro-2H-pyran-3-yl benzoate (IIIe)⁺: To a stirred and cooled (0°) mixture of dry pyridine (9 ml) and benzoyl chloride (2.81 g, 0.02 mol), tetrahydro-2H-pyran-3-ol¹¹ (1.53 g, 0.015 mol) was added dropwise, the temperature in the reaction mixture being kept below 0°

* Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić), and elemental microanalyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of our Department.

** The addition of one molar equivalent (with respect to lead tetraacetate) of anhydrous calcium carbonate (dried over phosphorus pentoxide) had no significant influence on product distribution.

- This ester (IIe) was obtained according to the procedure described for the preparation of 4-penten-1-yl benzoate (IX)³⁰.

+ The procedure used for the synthesis of IIIe was similar to that described for the preparation of 4-penten-1-yl benzoate (IX)³⁰.

(ice-salt bath). After stirring for one hour at 0°, the mixture was stored for 24 hours in a refrigerator. It was then treated with crushed ice and diethyl ether, the ethereal layer was washed with cold 10% HCl, water, 5% aqueous NaHCO₃ and water (saturated with NaCl), and dried (CaSO₄). Removal of solvent and preparative gas chromatography of the residue (column 2 m × 6 mm, Silicone GE XE-60 on Chromosorb W (5%), temp. 140°, H₂ flow-rate 60 ml/min), afforded tetrahydro-2H-pyran-3-yl benzoate (IIIe); IR (CCl₄): ν_{\max} = 1720, 1600, 1440, 1265, 1170, 1100, 1090, 1065, 1025, 710, 685 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 1.87 (four H, C—CH₂—C, m), 3.67 (four H, O—CH₂, m), 4.98 (one H, PhCOO—CH, m), 7.45 (three H, *m*- and *p*-benzene H, m), 8.07 (two H, *o*-benzene H, m). (Found: C, 70.00; H, 6.82%. Calc. for C₁₃H₁₄O₃ (206.23): C, 69.88; H, 6.84%).

2-Methylenetetrahydrofuran (X)³⁹ and 5-methyl-2,3-dihydrofuran (XI)³⁹ were oxidized with lead tetraacetate as described previously²².

Tetrahydrofurfuryl acetate (IIa) and tetrahydro-2H-pyran-3-yl acetate (IIIa) remained unchanged upon treatment with lead tetraacetate in benzene (in the presence or absence of CaCO₃ and/or AcOH), under thermal conditions (20 hours at 80°) or UV-photolytic conditions (7 hours at 25°).

5-Methoxy-1-pentene, b. p. 96–98°²⁶, was obtained in about 60% yield from 4-penten-1-ol (I), sodium hydride and methyl iodide⁴⁰; IR (neat): ν_{\max} = 3080, 1120, 990, 915 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 1.60 (two H, C—CH₂—C, m), 2.06 (two H, allylic CH₂, m), 3.22 (five H, O—CH₃ and O—CH₂, m), 4.80 (two H, =CH₂, m), 5.61 (one H, =CH, m).

5-Ethoxy-1-pentene: To a sodium ethoxide solution prepared from 1.6 g (0.07 g-atom) of metallic sodium and 20 ml of absolute ethanol, 5-bromo-1-pentene (7.45 g, 0.05 mol) was added dropwise. The resulting mixture was heated to reflux for 2 hours, cooled and poured into a fivefold volume of ice-cold water. Extraction with pentane and fractional distillation of the dried (CaCl₂) organic layer afforded 3.5 g (61%) of 5-ethoxy-1-pentene, b.p. 117–118°⁴¹; IR (neat): ν_{\max} = 3080, 1120, 995, 915 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 1.12 (three H, CH₃, t), 1.58 (two H, C—CH₂—C, m), 2.08 (two H, allylic CH₂, m), 3.27 (four H, O—CH₂, m), 4.80 (two H, =CH₂, m), 5.68 (one H, =CH, m).

5-*tert*-Butoxy-1-pentene*: Metallic potassium (3.9 g, 0.1 g-atom) was added, in small portions, to stirred *tert*-butyl alcohol (100 ml). The resulting solution was evaporated in vacuo to dryness and the solid potassium *tert*-butoxide obtained was dissolved in 50 ml of dry dimethyl sulfoxide. This solution was then added dropwise to a stirred solution of freshly distilled 4-penten-1-yl *p*-toluenesulfonate⁴² (12 g, 0.05 mol) in 50 ml of dimethyl sulfoxide, the temperature of the reaction mixture being kept (by external cooling) at 20–25°. After stirring for another 30 minutes at the same temperature, 15 ml of heptane was added, stirring was continued for a few minutes, and the mixture was poured into 150–200 ml of ice-cold water. Extraction with heptane and fractional distillation of the dried (CaCl₂) organic layer afforded 3.5 g (49%) of 5-*tert*-butoxy-1-pentene, b. p. 140–143°; IR (neat): ν_{\max} = 3100, 1410, 1380, 1200, 990, 920 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 1.10 (nine H, (CH₃)₃C—O, s), 1.58 (two H, C—CH₂—C, m), 2.08 (two H, allylic CH₂, m), 3.26 (two H, O—CH₂, t), 4.92 (two H, =CH₂, m), 5.70 (one H, =CH, m). (Found: C, 75.82; H, 12.65%. Calc. for C₉H₁₈O (142.23): C, 75.99; H, 12.76%).

The lead tetraacetate oxidations of 5-methoxy-1-pentene, 5-ethoxy-1-pentene and 5-*tert*-butoxy-1-pentene were performed (until disappearance of tetravalent lead) under various reaction conditions (thermally in benzene at 80° using different relative amounts of oxidant, thermally in benzene-pyridine at 80°, UV-photolytically in benzene at 25° with and without the addition of pyridine, etc.). In addition to unreacted substrate, saturated and unsaturated acetoxyated products were obtained (which were not investigated in detail), but in no case the presence of the cyclic ethers tetrahydrofurfuryl acetate (IIa) and tetrahydro-2H-pyran-3-yl acetate (IIIa) could be detected among the reaction products.

* This ether was prepared according to a convenient procedure described previously for obtaining *tert*-butoxy compounds from alkyl *p*-toluenesulfonates⁴².

ИЗВОД

СТВАРАЊЕ ЦИКЛИЧНИХ ЕТАРА ИЗ ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА.
IV. ОКСИДАТИВНА ЦИКЛИЗАЦИЈА 4-ПЕНТЕН-1-ОЛА ПОМОЋУ
ТЕТРАВАЛЕНТНИХ ОЛОВНИХ ЈЕДИЊЕЊАМИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ, ЈЕЗДИМИР СТАНКОВИЋ,
СИЛВИЈА ЂОКИЋ-МАЗИЊАНИН, ДРАГАН МАРИНКОВИЋ*Хемijski истраживањий Природно-математичкој факултету Универзитету у Београду
и Истраживањий за хемију, технологију и металургију, Београд*

■

СТАНИМИР КОНСТАНТИНОВИЋ

*Хемijski истраживањий Природно-математичкој факултету
Универзитету „Свешозар Марковић“ у Крагујевцу*

Када се на 4-пентен-1-ол (I) дејствује олово-тетраацетатом, олово-тетрабензоатом или олово-тетраацетатом и металним хлоридом (литијум-хлоридом или купри-хлоридом), врши се, већим делом, оксидативна циклизација (путем интрамолекуларске адисије хидроксилног кисеоника на један од олефинских угљеника) и добија се смеша супституисаних петочланих и шесточланих цикличних етара (II односно III), чији однос (II/III) битно зависи од употребљених реакционих услова (Таблице I, II и III, и схема 2). Добивени резултати указују да циклични етарски производи из 4-пентен-1-ола могу постати разним механистичким путевима, који обухватају хомолитичке и хетеролитичке процесе.

(Примљено 28. септембра 1977; ревидирано 7. новембра 1977)

REFERENCES

1. Part III: M. Lj. Mihailović, N. Pavlović and S. Gojković, *This Journal*, **40**, 309 (1975)
2. Published in part as a Preliminary Communication (considered as Part I): M. Lj. Mihailović, Z. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović and S. Djokić-Mazinjanin, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 3056 (1973)
3. M. Lj. Mihailović, J. Foršek and Lj. Lorenc, *Tetrahedron*, **33**, 235 (1977)
4. S. Moon and J. M. Lodge, *J. Org. Chem.*, **29**, 3453 (1964)
5. J.—M. Surzur, P. Cozzone and M.—P. Bertrand, *Compt. Rend.*, (C), **267**, 908 (1968)
6. J.—M. Surzur and M.—P. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. France*, 1861 (1973), and references therein
7. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak and Z. Čeković, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 475 (1976)
8. K. Heusler, *Tetrahedron Letters*, 3975 (1964); K. Heusler, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1520 (1969)
9. J.—M. Surzur, M.—P. Bertrand and R. Nougier, *Tetrahedron Letters*, 4197 (1969); M.—P. Bertrand and J.—M. Surzur, *Bull. Soc. Chim. France*, 2393 (1973); R. D. Rieke and N. A. Moore, *Tetrahedron Letters*, 2035 (1969); R. D. Rieke and N. A. Moore, *J. Org. Chem.*, **37**, 413 (1962); M.—P. Bertrand, Ph. D. Thesis, University of Aix-Marseille, Marseille (France), 1975
10. D. L. H. Williams, *Tetrahedron Letters*, 2001 (1967); D. L. H. Williams, E. Bienvenüe-Goetz and J. E. Dubois, *J. Chem. Soc. (B)*, 517 (1969); A. Bresson, G. Dauphin, J.—M. Geneste, A. Kergomard and A. Lacourt, *Bull. Soc. Chim. France*, 1080 (1971); H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., J. T. Kurek and G. J. Lynch, *Organometal. Chem. Syn.*, **1**, 7 (1970/1971)
11. M. Lj. Mihailović, J. Stanković, Z. Čeković, S. Konstantinović and S. Djokić-Mazinjanin *This Journal*, **40**, 291 (1975), and references therein
12. D. L. Struble, A. L. J. Beckwith and G. E. Gream, *Tetrahedron Letters*, 3701 (1968); A. L. J. Beckwith, *Chem. Soc. Special Publ.*, No. 24, 239 (1970); A. L. J. Beckwith, G. E. Gream and D. L. Struble, *Austral. J. Chem.*, **25**, 1081 (1972)

13. M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović, A. Milovanović, J. Janković, Ž. Čeković and D. Jeremić, *Chem. Commun.*, 236 (1969); D. Jeremić, S. Konstantinović, A. Milovanović, Ž. Čeković and M. Lj. Mihailović, *This Journal*, **40**, 421 (1975)
14. G. G. Abbot and F. D. Gunstone, *Chem. Phys. Lipids*, **7**, 303 (1971)
15. S. Moon and L. Haynes, *J. Org. Chem.*, **31**, 3067 (1966)
16. A. C. Cope, M. A. McKervey and N. M. Weinschenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2932 (1967)
17. M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović and S. Djokić-Mazinjanin, *This Journal*, **41**, 337 (1976)
18. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak and Ž. Čeković, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1015 (1974), and references therein.
19. J.—M. Surzur and M.—P. Bertrand, unpublished results (personal communication)
20. D. Cagnaire, *Bull. Soc. Chim. France*, 1813 (1960); see also D. Cagnaire, *Compt. Rend.*, **248**, 420 (1959)
21. M. Lj. Mihailović, *Lectures in Heterocyclic Chemistry*, **3**, S—111 (1976) (Supplementary issue of the *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **13** (1976))
22. M. Lj. Mihailović and R. E. Partch, in „*Selective Organic Transformations*”, Volume 2, ed by B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York — London, 1972, pp. 97—182, and references therein
23. M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović and S. Djokić-Mazinjanin, *This Journal*, **41**, 281 (1976)
24. R. M. Moriarty, in „*Selective Organic Transformations*”, Volume 2, ed. by B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York — London, 1972, pp. 210—218, and references therein
25. D. Beyer, Ch. Duschek, H. J. Franz, R. Höhn, W. Höbold, P. Kluge, W. Pritzkow and H. Schmidt, *J. Prakt. Chem.*, **313**, 956 (1971)
26. M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović, N. Orbović and D. Marinković, unpublished results
27. J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **30**, 3265 (1965); R. A. Sheldon and J. K. Kochi, *Organic Reactions*, **19**, 279 (1972), and references therein; J. K. Kochi, in „*Free Radicals*”, Vol. I, ed by J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York — London, 1973, pp. 591—623, and references therein
28. K. Heusler and H. Loeliger, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1495 (1969)
29. M. Lj. Mihailović and Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970), and references therein
30. H. Zamarlik, *Compt. Rend., Ser. C*, **271**, 1138 (1970)
31. J. E. Zanetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1821 (1928)
32. A. J. Vogel, „*Practical Organic Chemistry*”, Third Ed., Longmans, London, 1972, p. 388
33. M. Lj. Mihailović, L. Živković, Z. Maksimović, D. Jeremić, Ž. Čeković and R. Matic, *Tetrahedron*, **23**, 3095 (1967); S. Moon and P. R. Clifford, *J. Org. Chem.*, **32**, 4017 (1967)
34. J. D. Roberts and V. C. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5034 (1951)
35. M. Lj. Mihailović and Ž. Čeković, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1146 (1969), and references therein
36. J. D. Roberts and R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2509 (1951)
37. W. R. Kirner, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3251 (1930); see also J. E. Zanetti, *Ibid.*, **49**, 1061, 1065 (1927)
38. F. B. LaForge, N. Green and W. A. Gersdorff, *Ibid.*, **70**, 3707 (1948)
39. R. Paul and S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. France*, 520 (1950); A. Kankaanperä, E. Taskinen and P. Salomaa, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2487 (1967); For NMR data of XI see R. J. Abraham and W. A. Thomas, *J. Chem. Soc. (B)*, 127 (1966)
40. R. Damico, *J. Org. Chem.*, **33**, 1550 (1968)
41. L. I. Zakharkin and L. A. Savvina, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1039 (1960)
42. C. H. Snyder and A. R. Soto, *J. Org. Chem.*, **29**, 742 (1964); **30**, 673 (1965)
43. J. N. Ashley, R. F. Collins, M. Davis and N. E. Sirett, *J. Chem. Soc.*, 897 (1959); H. C. Brown and K. A. Keblys, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1791 (1964); P. Chautemps, J.—L. Pierre and P. Armand, *Compt. Rend., Ser. C*, **266**, 622 (1968)

THE REDUCTIVE CLEAVAGE OF THE OXIRANE RING BY LITHIUM ALUMINIUM HYDRIDE IN SOME CYCLIC AND ACYCLIC EPOXIDES¹

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, VLADIMIR ANDREJEVIĆ, JOVAN JANKOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, and Institute of Chemistry Technology and Metallurgy, Belgrade

and

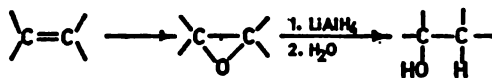
JOVAN MILOVANOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, Kragujevac

(Received 8 December 1977)

The ease of the lithium aluminium hydride reduction of a number of unsubstituted 1,2-epoxycycloalkanes (in function of ring size, stereochemistry (*cis-trans*), reaction temperature, i.e. solvent, and relative amount of reducing agent) and of some alkyl substituted epoxyalkanes (in function of stereochemistry (*cis-trans*) and size of the alkyl substituents attached to the oxirane ring) has been investigated. It was found, in agreement with the expected effect of steric factors, that medium-sized epoxycycloalkanes are reduced very slowly and that in all cases reductive opening of the oxirane ring is more difficult in *trans*-epoxides than in the corresponding *cis*-isomers.

Epoxidation of an olefinic double bond followed by reductive cleavage of the epoxide (oxirane) ring with lithium aluminium hydride (LAH) in refluxing diethyl ether (or tetrahydrofuran) represents a convenient and useful method for the introduction of a hydroxyl group into organic compounds (at the former site of the double bond)².



Because of its synthetic applicability in various fields of organic chemistry, the LAH reduction of epoxy compounds** has been the subject of detailed studies^{2,3}, involving mechanism^{2,3}, reaction conditions (solvent, temperature, ratio of substrate to LAH)^{2,3}, influence of polar, neighboring group and configurational effects on the rate and regioselectivity of LAH attack^{2,3}, electrophilic action of the lithium cation as catalyst^{3,4}, etc. However, although the susceptibility of LAH to steric

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. B. 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

** The terms „epoxy compounds” and „epoxides” will be used in this paper for compounds containing the oxirane ring.

hindrance in the reduction of epoxides is a well established fact^{2,3,5*}, the influence of steric effects (particularly those due to configurational and conformational factors) on the rate of the LAH reduction of epoxides which do not contain polar and/or unsaturated substituents has not been, hitherto, studied systematically. For that reason, and in connection with our interest in cyclic compounds containing rings of various size, we have investigated, in the present work, the ease of the LAH reduction of a number of unsubstituted epoxycycloalkanes (Figure) in function of ring size, stereochemistry (*cis-trans*), reaction temperature and relative amount of reducing agent, and, for comparison purposes, of some alkyl substituted epoxyalkanes (Figure) in function of stereochemistry (*cis-trans*) and size of the alkyl substituents attached to the oxirane ring. The results obtained are given in Tables I, II and III.

As can be seen from Table I, the ease of LAH reduction of epoxycycloalkanes in refluxing diethyl ether, using a 1:2 molar ratio of epoxide to LAH, increases

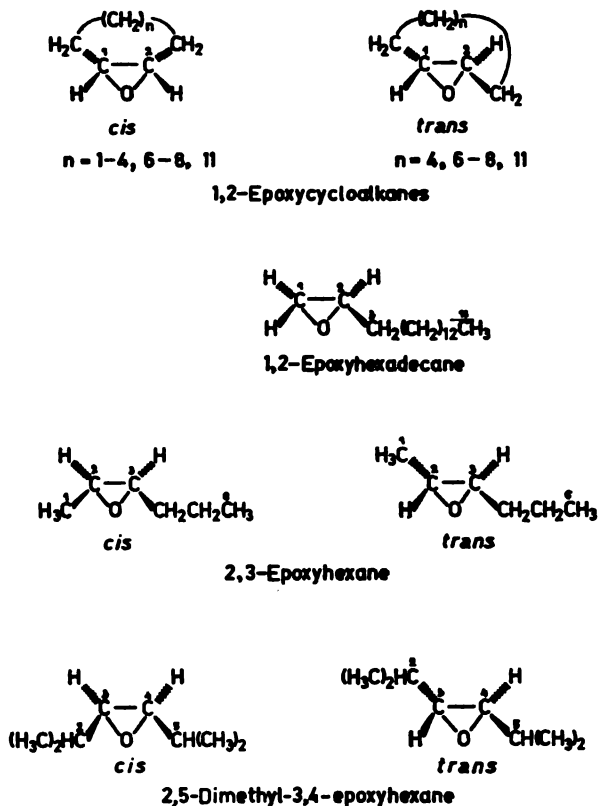


Figure. Epoxides used as substrates in the reductions with lithium aluminium hydride.

* Thus, it was found (i) that certain epoxides, particularly in the steroid and terpene series, either require more drastic conditions (higher boiling solvents and/or longer reaction times) in order to be reduced or are resistant to the action of LAH², and (ii) that by increasing the number and bulk of substituent groups attached to the oxirane ring the ease of reductive cleavage of epoxides by LAH decreases markedly^{2,3,5}.

from C₅ to C₆, diminishes when passing to C₇ (common rings), decreases sharply for C₈ (medium ring), has the lowest value for C₁₀, and then increases, particularly when passing from medium (C₁₁) to large rings (C₁₂ and C₁₅)*. In all cases the *cis*-epoxides are reduced faster than the *trans*-isomers, but the difference is relatively small for C₈ and C₁₀, and then increases when one goes to C₁₁, C₁₂ and C₁₅.

TABLE I

Ease of reduction of 1,2-epoxycycloalkanes with lithium aluminium hydride in refluxing diethyl ether, using a 1:2 molar ratio of epoxide to LAH

1,2-Epoxycycloalkane ^a	Unchanged epoxide (in%) ^b after hours:									
	0.5	1	2	3	4	6	12	24	48	
Epoxy cyclopentane ^c	7 ^d	0								
Epoxy cyclohexane ^c	0 ^e									
Epoxy cycloheptane	41	11	1	0.3	0					
<i>cis</i> -Epoxy cyclooctane						89	73	48	24	
<i>trans</i> -Epoxy cyclooctane						99	98	97.7	96.5	
<i>cis</i> -Epoxy cyclodecane						93	83	81	76	
<i>trans</i> -Epoxy cyclodecane						99	97.7	97.3	96.6	
<i>cis</i> -Epoxy cycloundecane				85	82	77	71	63	50	
<i>trans</i> -Epoxy cycloundecane						92.5	83	81	77	
<i>cis</i> -Epoxy cyclododecane				42	25	12	2.5	0		
<i>trans</i> -Epoxy cyclododecane			93	90	87	83	66	49	28	
<i>cis</i> -Epoxy cyclopentadecane	24	22	17	13	11	5.5	1	0		
<i>trans</i> -Epoxy cyclopentadecane		90	80	75.5	61.5	28	12	4	0	

^a) The reductions were performed in the usual way, with 1 mmol of epoxide and 2 mmol of LAH in 15 ml of solvent at reflux temperature (see Experimental).

^b) Calculated from gas-chromatograms.

^c) By error, in the preliminary communication¹ the percentage values for unchanged epoxide in the LAH reductions of 1,2-epoxycyclopentane and 1,2-epoxycyclohexane were interchanged.

^d) After 15 minutes at 35°, about 32–33% of 1,2-epoxycyclopentane remained unchanged.

^e) After 15 minutes at 35°, 1,2-epoxycyclohexane was completely reduced.

Table II shows that the rate of LAH reduction of epoxycycloalkanes containing a medium ring (*cis*-epoxycyclooctane and *cis*-epoxycyclodecane) increases by increasing the relative amount of LAH and the reaction temperature (*i.e.* by using refluxing tetrahydrofuran as solvent instead of refluxing diethyl ether).

In the epoxyalkane series (Table III), the primary-secondary 1,2-epoxyhexadecane is reduced readily in refluxing diethyl ether, while the disubstituted epoxides, 2,3-epoxyhexane and 2,5-dimethyl-3,4-epoxyhexane, require longer reaction times for complete reduction, the decrease of reactivity being particularly important when the alkyl groups attached to the oxirane ring are branched, *i.e.* when methyl substituents are present in the β -positions (as in the case of 2,5-dimethyl-3,4-epoxyhexane). Here also the *cis*-epoxides are reduced faster than the corresponding *trans*-isomers.

* Only a few observations have been reported so far on the difficult LAH reduction of some epoxycycloalkane derivatives containing a nine-membered⁶, ten-membered⁷ (including *cis*- and *trans*-epoxycyclodecane ^{7a,7b}) and eleven-membered ring⁸.

The LAH reduction of 1,2-epoxides, —HC—CH— , which requires stoi-



chiometrically 0.25 mol of LAH per mol of epoxide, is considered as an S_N2 type displacement, involving nucleophilic back-side attack (on the oxirane ring) by a series of complex anions (which act as carriers for the hydride ion),



where n progresses from 0 to 3 as the reduction proceeds, the last intermediate in this sequence, $n=4$, affording, upon hydrolysis, the final alcohol product(s). All these hydride donating intermediate species ($n=0-3$) are similar in their nucleophilic action, but their steric requirements increase markedly with the number of coordinated alkoxide groups. For that reason, an increase in the LAH/epoxide ratio will increase the amount of the smallest attacking ion, *i.e.* AlH_4^\ominus , thus facilitating hydride ion transfer in the LAH reduction of sterically hindered epoxides (Table II).

TABLE II

Lithium aluminium hydride reduction of cis-epoxycyclooctane and cis-epoxycyclodecane, under various reaction conditions

1,2-Epoxycycloalkane ^a	Unchanged epoxide (in %) ^b								
	in diethyl ether (35°) after 24 h					in tetrahydrofuran (66°) after 24 h			after 48 h
	1:0.5 ^c	1:1	1:2	1:8	1:16	1:2	1:8	1:2	
<i>cis</i> -Epoxycyclooctane	80	74	48	38	30	14	0	2	
<i>cis</i> -Epoxycyclodecane	93	91	81	80	79	—	— ^d	—	

^a),^b) See the corresponding footnotes in Table I.

^c) Molar ratio epoxide/LAH.

^d) It was reported previously^{7a} that after 65 hours in refluxing tetrahydrofuran and by using a 1:6.5–7.5 molar ratio of substrate to LAH, *cis*-epoxycyclodecane was quantitatively reduced, while the isomeric *trans*-epoxide underwent reductive cleavage only to the extent of 6–9%.

TABLE III

Ease of reduction of some epoxyalkanes with lithium aluminium hydride in refluxing diethyl ether, using a 1:2 molar ratio of epoxide to LAH

Epoxyalkane ^a	Unchanged epoxide (in %) ^b after hours:					
	0.5	1	2	6	24	30
1,2-Epoxyhexadecane	0 ^e					
<i>cis</i> -2,3-Epoxyhexane	7.5	0 ^d				
<i>trans</i> -2,3-epoxyhexane	50.5	25	2.5	0 ^e		
<i>cis</i> -2,5-Dimethyl-3,4-epoxyhexane				45	3	0
<i>trans</i> -2,5-Dimethyl-3,4-epoxyhexane				63	9	3

^a),^b) See the corresponding footnotes in Table I.

^c) Products obtained: 2- and 1-hexadecanol, in a ratio of 95:5.

^d) Products obtained: 3- and 2-hexanol, in a ratio of 58–60:42–40.

^e) Products obtained: 3- and 2-hexanol, in a ratio of 44:56.

The fact that the LAH reduction of epoxycyclopentane to cyclopentanol proceeds at a slower rate than the LAH reduction of epoxycyclohexane to cyclohexanol (Table I) has been observed earlier³. Other oxirane ring cleavage reactions of these two epoxides show a similar difference in reactivity^{9,10}, and this has been explained in terms of torsional strain differences between the epoxides and their saturated opened products⁹, namely (although epoxycyclopentane should be somewhat more strained than epoxycyclohexane) in the cyclopentane series cleavage of the epoxide ring probably results in an increase of torsional (*i.e.* bond eclipsing) strain, while in the cyclohexane series opening of the oxirane rings is accompanied by a decrease of torsional strain.

Inspection of molecular models reveals that in 1,2-epoxycycloalkanes a nearly planar five-membered (cyclopentane) ring¹¹ and a half-chair six-membered (cyclohexane) ring¹² do not prevent markedly back-side approach of LAH (to the oxirane ring), a chair-form seven-membered (cycloheptane) ring¹³ makes this approach more difficult, a medium-sized (C₈—C₁₁) ring, irrespective of its conformation*, exerts very strong steric hindrance to back-side attack by hydride-donor species, whereas a large ring (C₁₂ and particularly C₁₅), because of increased conformational flexibility**, allows again easier approach of the reducing agent (Table I). Models also show that in all cases the rear side of the oxirane ring in *cis*-epoxycycloalkanes is, or can become by a small conformational change, more accessible to LAH than in the *trans*-isomers (Table I)***.

As expected from the examination of models of epoxyalkanes, the alkyl groups attached to the oxirane ring, namely the methyl and *n*-propyl group in 2,3-epoxyhexane (to a lesser degree) and particularly the two bulky isopropyl groups in 2,5-dimethyl-3,4-epoxyhexane, also cause a decrease, for steric reasons, of the rate of LAH reduction (as compared to the reactivity of 1,2-epoxyhexadecane), this screening effect being again stronger in the *trans*-epoxides (Table III)⁺. However, steric hindrance in these aliphatic epoxides should be, and is, less severe than that observed in the medium-sized epoxycycloalkanes (compare Tables I and III). It is interesting to note (Table III) that in *cis*-2,3-epoxyhexane back-side access of LAH to carbon C(2) is more free than to carbon C(3) (as reflected by the relative amounts of the isomeric alcohol products obtained, the 3-hexanol to 2-hexanol ratio being about 60:40), whereas in the *trans*-isomer the situation is reversed, namely carbon C(3) is more readily attacked by LAH than carbon C(2) (as reflected by the 44:56 ratio of 3-hexanol to 2-hexanol). This difference in reactivity of the oxirane carbon atoms must be due to different conformations (resulting in different steric effects) of the *n*-propyl group in the two diastereomeric 2,3-epoxyhexanes.

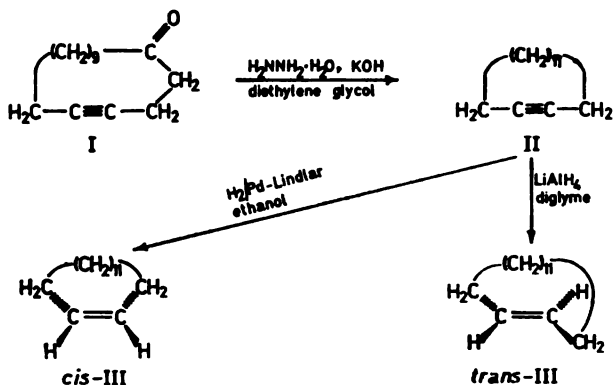
* According to physical and chemical evidence, *trans*-epoxycyclooctane exists preferentially in a distorted crown conformation¹⁴. (Previously, rather arbitrary conformations for *cis*- and *trans*-epoxycyclooctane have been suggested¹⁵). For other medium-sized *cis-trans* epoxycycloalkanes reasonable conformations can be deduced from the observed or calculated (minimum energy) conformations of the corresponding *Z-E* cycloalkenes or their derivatives (such as aziridine compounds)^{16,17}.

** Possible conformations of large ring epoxycycloalkanes (C₁₂ and C₁₅) can be assumed on the basis of stable conformations, observed or calculated, for aziridine-type compounds or cycloalkanes and their derivatives^{17,18}.

*** It was reported that the S_N2-type opening of the oxirane ring by ethanethiolate anions proceeds about ten times faster in *cis*-epoxycyclododecane than in the corresponding *trans*-isomer¹⁹.

+ Other oxirane ring opening reactions of the S_N2-type performed on *cis*- and *trans*-2,3-epoxybutane have also been found to proceed at a slower rate when the *trans*-isomer was used as substrate^{10,20}.

All epoxides used in the present study were prepared by treating the corresponding olefins with monoperphthalic acid. The diastereomeric *cis*- and *trans*-cyclopentadecenes (*cis*-III and *trans*-III) were obtained, starting from 4-cyclopentadecyn-1-one²¹ (I) and *via* cyclopentadecyne (II), by the reactions shown in the Scheme.



Scheme

The characteristic NMR proton chemical shifts (in δ ppm values) of the alkenes and epoxides are listed in Tables IV and V, respectively*. As can be seen from Table IV, the signals of the olefinic protons are located more downfield (and are less symmetrical) in the *trans*-alkenes than in the corresponding *cis*-isomers (with the exception of the diastereomeric cyclooctenes), whereas the allylic CH₂ and CH protons resonate at lower field in the *cis*-alkenes than those in the corresponding *trans*-olefins**. Table V shows that in all *cis*-epoxides the signals of the oxirane protons are displaced downfield with respect to those observed in the corresponding *trans*-epoxides (by about 0.1 to 0.3 ppm), and, from the positional range (and shape) of the complex absorptions due to alkyl protons, it can be inferred that at least part of the alkyl protons adjacent to the oxirane ring resonate at lower field in the *trans*-epoxides than those in the corresponding *cis*-isomers⁻.

In the IR spectra of the cycloalkenes and alkenes⁺ (which were used, as mentioned above, for the preparation of epoxides) the well-known diagnostic

* NMR data have been reported for the following alkenes: cyclopentene²²⁻²⁶, cyclohexene^{22-24,27}, cycloheptene^{22-24,28}, *cis*-cyclooctene^{22-24,29,30}, *trans*-cyclooctene^{14,29,31}, *cis*- and *trans*-cyclododecene^{7a,23}, *trans*-2-hexene³², *cis*-2,5-dimethyl-3-hexene³³; and for the following epoxides: epoxycyclohexane³⁴, epoxycycloheptane¹³, *cis*- and *trans*-epoxycyclooctane¹⁴, *cis*- and *trans*-epoxycyclododecane^{7a}, *cis*- and *trans*-2,3-epoxyhexane³⁵. For general information on NMR of alkenes and 1,2-epoxides see reference 36.

** The signals of the allylic methyl group protons in *cis*- and *trans*-2-hexene are located at approximately the same position.

- Similar observations on the positions of the chemical shifts of O-CH and O-C-CH protons have been reported for some other acyclic *cis*- and *trans*-epoxides³⁷.

+ IR spectral data have been reported for the following olefins: cyclopentene^{22,38,39}, cyclohexene^{22,40}, cycloheptene^{22,40}, *cis*-cyclooctene^{22,30,31,40-43}, *trans*-cyclooctene^{31,42-44}, *cis*- and *trans*-cyclododecene^{45,46}, *cis*-cycloundecene^{47,48}, *trans*-cycloundecene⁴⁸⁻⁵⁰, *cis*- and *trans*-cyclododecene^{48,51}, *cis*- and *trans*-2-hexene⁵². For general information on IR spectral data of olefins see reference 53.

TABLE IV

Proton resonance signals in the NMR spectra of some cycloalkenes and alkenes

Alkene	Chemical shifts (δ) ^a			
	Olefinic H	Allylic H	Alkyl H ^b	
Cyclopentene	5.60	2.30	2.1–1.5	
Cyclohexene	5.56	1.96	1.8–1.4	
Cycloheptene	5.68	2.08	1.85–0.75	
<i>cis</i> -Cyclooctene	5.56	2.13	1.51 e	
<i>trans</i> -Cyclooctene	5.46	2.65–0.5 ^c		
<i>cis</i> -Cyclodecene	5.37		2.23	1.42 e
<i>trans</i> -Cyclodecene	5.46	2.07	1.37 e	
<i>cis</i> -Cycloundecene	5.27	2.15	1.33 e	
<i>trans</i> -Cycloundecene	5.42	2.09	1.33 e	
<i>cis</i> -Cyclododecene	5.30	2.15	1.36 e	
<i>trans</i> -Cyclododecene	5.39	2.07	1.33 e	
<i>cis</i> -Cyclopentadecene	5.29	2.06	1.32 e	
<i>trans</i> -Cyclopentadecene	5.32	2.03	1.32 e	
1-Hexadecene	5.80	H(2)	2.05	
	4.95			H(1) ^d
	4.88			
<i>cis</i> -2-Hexene	5.37	1.98 CH ₂	1.45–0.7 CH ₂	
		1.60 ^f CH ₃	0.90 ^g CH ₃	
<i>trans</i> -2-Hexene	5.38	1.91 CH ₂	1.5–0.7 CH ₂	
		1.62 ^f CH ₃	0.88 ^g CH ₃	
<i>cis</i> -2,5-Dimethyl-3-hexene	5.03	2.62	0.93 ^h	
<i>trans</i> -2,5-Dimethyl-3-hexene	5.30	2.18	0.93 ^h	

^a) Multiplets, if not stated otherwise. ^b) For alkyl protons the range of the complex multiplet absorption or the maximum of the envelope-form multiplet (designated by e) are usually given. ^c) At δ 0.78 pseudo-triplet, one H(5) and one H(6)^{14,29}. ^d) *trans*-H(1) with respect to H(2); $J_{1,2-trans} = 17.5$ Hz. ^e) *cis*-H(1) with respect to H(2); $J_{1,2-cis} = 10$ Hz. ^f) Split doublet; $J = 4.5$ Hz. ^g) Deformed triplet; $J = 6$ Hz. ^h) Doublet (four CH₃); for each doublet $J = 6.5$ Hz.

bands in the 760–645 cm⁻¹ region for *cis*-olefins and the 990–970 cm⁻¹ region for *trans*-olefins⁵³ appear without exception. The IR spectra of the epoxides* (see also Experimental) are more complex; they all show a characteristic absorption (which may be weak) at 1280–1240 cm⁻¹ and several bands in the 950–750 cm⁻¹ region^{53,54,57}, but further study is necessary in order to find, if possible, a correlation between these absorption bands (particularly those at 950–750 cm⁻¹) and the configuration (*cis* or *trans*) of^f the vicinally disubstituted oxirane ring. It was confirmed that the *cis*-epoxycycloalkanes show a rather weak but characteristic absorption peak around 1380 cm⁻¹, which is absent in the IR spectra of the *trans*-isomers⁵⁴.

Acknowledgements. – We wish to express our sincere thanks to Prof. G. Wilke and Prof. B. Bogdanović (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Federal Republic of Germany), and to Dr. G. Ohloff and Dr. F. Gautschi (Laboratoire de Recherches, Firmenich SA, Genève, Switzerland) for supplying us with generous amounts of starting materials (which were used for the preparation of epoxides and reaction products).

The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

* IR spectral data have been reported for the following epoxides: epoxycyclopentane³⁹, epoxycyclohexane⁵⁴, *cis*- and *trans*-epoxycyclooctane⁵⁵, *cis*- and *trans*-epoxycyclodecane⁴⁵, *cis*-epoxycyclododecane⁵⁶, *cis*- and *trans*-2,3-epoxyhexane³⁵. For general information concerning IR spectra of epoxides see references 53, 54 and 57.

TABLE V

Proton resonance signals in the NMR spectra of some epoxy cycloalkanes and epoxy alkanes

Epoxide	Chemical shifts (δ) ^a		
	Oxirane H	Alkyl H adjacent to oxirane ring	Other alkyl H
Epoxy cyclopentane	3.30	2.2–1.5	1.5–1.1
Epoxy cyclohexane	2.97	1.84	1.65–0.85
Epoxy cycloheptane	2.92	1.85	1.65–0.8
<i>cis</i> -Epoxy cyclooctane	2.74	2.10	1.8–0.8
<i>trans</i> -Epoxy cyclooctane	2.56	— — — 2.4–0.7	— — —
<i>cis</i> -Epoxy cyclodecane	2.75	— — — 2.1–1.1	— — —
<i>trans</i> -Epoxy cyclodecane	2.54	— — — 2.4–0.6 ^b	— — —
<i>cis</i> -Epoxy cycloundecane	2.73	— — — 2.1–0.9	— — —
<i>trans</i> -Epoxy cycloundecane	2.62	— — — 2.4–0.6 ^b	— — —
<i>cis</i> -Epoxy cyclododecane	2.72	— — — 2.1–1.1	— — —
<i>trans</i> -Epoxy cyclododecane	2.56	— — — 2.4–0.7 ^b	— — —
<i>cis</i> -Epoxy cyclopentadecane	2.63	— — — 1.9–1.0	— — —
<i>trans</i> -Epoxy cyclopentadecane	2.46	— — — 2.2–0.8	— — —
1,2-Epoxyhexadecane	~2.80 H(2) 2.60 H(1) ^c 2.32 H(1) ^d	— — — 1.7–0.7	— — —
<i>cis</i> -2,3-Epoxyhexane	2.79	1.46 CH ₂ 1.19 ^e CH ₃	1.2–0.8 CH ₂ 0.98 ^f CH ₃
<i>trans</i> -2,3-Epoxyhexane	2.50	1.46 CH ₂ 1.21 ^e CH ₃	1.15–0.8 CH ₂ 0.95 ^f CH ₃
<i>cis</i> -2,5-Dimethyl-3,4-epoxyhexane	2.43	1.7–1.15	1.03 and 0.94 ^g
<i>trans</i> -2,5-Dimethyl-3,4-epoxyhexane	2.35	1.8–1.15	1.01 and 0.93 ^g

^a) Multiplets, if not stated otherwise. ^b) A broad multiplet (in the complex absorption) centered at δ 2.10 (for C₁₀), 2.13 (for C₁₁) and 2.17 (for C₁₂) corresponds to two H of the alkyl groups adjacent to the oxirane ring. ^c) *cis*-H(1) with respect to H(2); $J_{gem} = 5.5$ Hz, $J_{1,2-cis} = 4$ Hz. ^d) *trans*-H(1) with respect to H(2); $J_{gem} = 5.5$ Hz, $J_{1,2-trans} = 2.5$ Hz. ^e) Doublet; $J = 5$ Hz. ^f) Deformed triplet; $J = 6$ Hz. ^g) Two doublets (four CH₃); for each doublet $J = 6$ Hz.

EXPERIMENTAL*

Gas chromatography (GC): Varian Aerograph instrument, Series 1400 (flame-ionization detector) for analytical purposes; Varian Aerograph instrument, Model 700 (thermistor detector) for preparative separations; the columns (2 m \times 2 mm analytical, and 4 m \times 4 mm or 6 m \times 8 mm preparative) consisted of Carbowax 20M, Silicone GE XE-60 (Nitrile Gum) or Methyl Silicone OV-101, as stationary, phases, adsorbed on Chromosorb W or Chromosorb P (3% analytical, 10% preparative); carrier gas — H₂ and Ar; the temperature was programmed for analytical work. *IR spectra*: Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer, Model 337 (the substances were recorded neat, or in CCl₄ or CS₂ solution). *NMR spectra*: Varian Spectrometer A-60A (60 MHz); CCl₄ solutions and TMS as internal standard were used (chemical shifts are given in δ ppm values, coupling constants J in Hz; see Tables IV and V). *Mass spectra*: Varian-Atlas MAT Spectrometer, Model CH-5. *Fractional distillations*: semi-micro and micro Vigreux columns.

All compounds (synthesized, purchased or received) which were used as reactants or for comparison purposes, and which were previously described in the literature, gave (if necessary

* Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić), and elemental microanalyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of our Department.

upon purification by distillation, crystallization, column or gas chromatography) satisfactory elemental analyses and had correct spectral characteristics.

Starting materials

(a) *Olefins*. — Of the olefins used to prepare the epoxides, cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene, *cis*-cyclooctene, 1-hexadecene, *cis*- and *trans*-2-hexene, and *cis*- and *trans*-2,5-dimethyl-3-hexene were commercial (Fluka) chemicals; *cis*- and *trans*-cyclodecene, *cis*- and *trans*-cycloundecene, and *cis*- and *trans*-cyclododecene were supplied by Professors G. Wilke and B. Bogdanović, either in the form of pure diastereomers or as *cis-trans* mixtures which were separated by preparative GC; literature procedures were used to prepare *trans*-cyclooctene⁵⁸ and additional amounts of *cis*- and *trans*-cyclodecene⁵⁹. The diastereomeric *cis*- and *trans*-cyclopentadecenes* were synthesized, as shown in the Scheme, from 4-cyclopentadecyn-1-one via cyclopentadecyne.

Cyclopentadecyne (II) was obtained by the Huang-Minlon modification of the Wolff-Kishner reduction, using 22 g (0.1 mol) of 4-cyclopentadecyn-1-one²¹ (I) (received from Drs G. Ohloff and F. Gautschi), 19.6 g (0.35 mol) of potassium hydroxide, 15 g (0.3 mol) of commercial 85% hydrazine hydrate and 150 ml of commercial diethylene glycol. The procedure applied was that described for the reduction of 6-oxoundecanedioic acid⁶¹, except that the mixture was stirred magnetically during the reaction and that the last heating period (at ca 200°) was prolonged from 3 to 7 hours. After that, the cooled reaction mixture was poured into an equal volume of water, and this mixture was extracted with several portions of diethyl ether. The ether solution was washed with dilute HCl, aqueous NaHCO₃ and with water, and then dried (MgSO₄). After removal of solvent, the reduction product (II) was separated from unchanged starting material (I) by column chromatography on silica gel, using as eluent benzene-diethyl ether (95:5), whereby 12 g (58%) of cyclopentadecyne (II) was obtained. IR (film): ν_{\max} = 2940, 2860, 1460, 1430, 1350, 1325 cm⁻¹; NMR: δ = 2.12 (four H, =C-CH₂, multiplet, $w/2$ = about 10 Hz), 1.37 (twenty two H, C-CH₂, broad singlet). (Found: C, 87.20; H, 12.75%. Calc. for C₁₅H₂₈ (206.36): C, 87.30; H, 12.70%).

cis-Cyclopentadecene (*cis*-III). Cyclopentadecyne (II) (3.1 g, 0.015 mol) in 50 ml of absolute ethanol was hydrogenated in the usual way (room temperature, atmospheric pressure, stirring) in the presence of about 1 g of Lindlar catalyst⁶² (received from Drs G. Ohloff and F. Gautschi) and 0.3 ml of anhydrous pyridine. After uptake of 0.015 mol of H₂, the catalyst was removed by filtration and washed with ethanol. The combined ethanol solution and washings were evaporated in vacuo to dryness; the residue was treated with heptane (about 3 ml) and the resulting solution again evaporated in vacuo to dryness (in order to remove completely pyridine; this operation, if necessary, is repeated), affording 2.96 g (95%) of *cis*-cyclopentadecene (*cis*-III) (which, for analytical purposes, was purified by preparative GC). NMR: see Table IV. (Found: C, 86.50; H, 13.48%. Calc. for C₁₅H₂₈ (208.37): C, 86.46; H, 13.54%).

trans-Cyclopentadecene (*trans*-III)**. A stirred mixture of 50 ml of dry diglyme, 10 ml of anhydrous tetrahydrofuran and 3 g (0.08 mol) of lithium aluminium hydride was gradually heated and lower boiling distillate removed until the temperature of the flask reached 125–130°. The mixture was then cooled to room temperature under an atmosphere of dry nitrogen, cyclopentadecyne (II) (8.24 g, 0.04 mol) was added dropwise, and the stirred mixture heated to reflux for 10 hours. After cooling to 0°, octane (40 ml) was added, and the stirred mixture hydrolyzed cautiously by dropwise addition of ice-cooled dilute (about 6*N*) HCl. The organic layer was separated and the aqueous solution extracted with two-three 40 ml portions of octane. All the organic extracts were combined, washed with water, dried (CaCl₂) and stripped of solvents, affording 4.15 g (about 50%) of material, which (according to GC) consisted of a 50:50 mixture of unreacted cyclopentadecyne (II) and *trans*-cyclopentadecene (*trans*-III). This mixture was used, without further purification, for the preparation of *trans*-epoxycyclopentadecane (see below). For analytical purposes, *trans*-cyclopentadecene (*trans*-III) was separated from this mixture by preparative GC. NMR: see Table IV. (Found: C, 86.59; H, 13.55%. Calc. for C₁₅H₂₈ (208.37): C, 86.46; H, 13.54%).

* Cyclopentadecene (III) is mentioned in the literature⁶⁰, but no information is given on the *cis*- and *trans*-isomers of this olefin.

** The procedure used for obtaining *trans*-cyclopentadecene (*trans*-III) from cyclopentadecyne (II) was similar to that described for the stereospecific reduction of acetylenes to *trans*-alkenes by means of lithium aluminium hydride⁶³.

(b) *Epoxides*. — All the epoxides were prepared in the usual way: To a stirred solution of olefin (n mol) in diethyl ether, which was cooled at 0° , a diethyl ether solution of monoperphthalic acid⁶⁴ (containing n mol + 20–30% excess of peracid) was added dropwise, and the resulting mixture was allowed to stand at *ca* 4° (refrigerator) or at room temperature (15 – 20°) until no more *o*-phthalic acid precipitated. The mixture was then cooled to 0° , kept at that temperature for a few hours, filtered, and washed with aqueous KI, aqueous (10%) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, aqueous (5%) Na_2CO_3 and water (saturated with NaCl). After drying (CaSO_4) and removal of solvent, the epoxide obtained (in over 90% yield) was purified, if necessary, by distillation, preparative GC or column chromatography. For the preparation of *trans*-1,2-epoxycyclopentadecane, the starting material (as described above) consisted of a 50:50 mixture of cyclopentadecyne (II) and *trans*-cyclopentadecene (*trans*-III). After epoxidation of this mixture, the epoxide product was isolated (and separated from unreacted cycloalkyne and other compounds) by column chromatography on silica gel, whereby elution with benzene-diethyl ether (95:5) afforded pure *trans*-1,2-epoxycyclopentadecane. The following epoxides have not been, hitherto, described or mentioned in the literature: *cis*-1,2-epoxycycloundecane (Found: C, 78.60; H, 12.00%. Calc. for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.27): C, 78.51; H, 11.98%); *trans*-1,2-epoxycycloundecane (Found: C, 78.65; H, 11.82%. Calc. for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.27): C, 78.51; H, 11.98%); *cis*-1,2-epoxycyclopentadecane (Found: C, 80.05; H, 12.58%. Calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ (224.37): C, 80.29; H, 12.58%); *trans*-1,2-epoxycyclopentadecene (Found: C, 80.40; H, 12.55%. Calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ (224.37): C, 80.29; H, 12.58%); *cis*-2,5-dimethyl-3,4-epoxyhexane (Found: C, 75.00; H, 12.42%. Calc. for $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (128.21): C, 74.94; H, 12.58%); *trans*-2,5-dimethyl-3,4-epoxyhexane (Found: C, 74.75; H, 12.69%. Calc. for $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (128.21): C, 74.94; H, 12.58%). NMR data of the epoxides are given in Table V.

(c) *IR spectra of some epoxides** (neat or in CCl_4 – CS_2 ; the alkyl group absorptions in the 3000 cm^{-1} and 1400 cm^{-1} region are mostly omitted). — Epoxycyclopentane: 3035, 1400, 1300, 1245, 1210, 1090, 1020, 940, 925, 840, 800, 660 cm^{-1} ; epoxycycloheptane: 3030 (sh), 1400, 1300, 1285, 1260, 1225, 1100, 1040, 960, 935, 925, 860, 845, 810, 805, 750, 720 cm^{-1} ; *cis*-epoxycycloundecane: 1385, 1265, 1105, 1040, 975, 935, 875, 845, 795, 780, 745, 715 cm^{-1} ; *trans*-epoxycycloundecane: 1250, 1120, 1000, 945, 910, 855, 840 cm^{-1} ; *cis*-epoxycyclododecane: 1385, 1265, 1020, 1005, 950, 915, 895, 810, 795, 760 cm^{-1} ; *trans*-epoxycyclododecane: 1245, 985, 975, 930, 920, 905, 880, 810, 735 cm^{-1} ; 1,2-epoxyhexadecane: 3040, 1260, 1125, 1075, 910, 830, 755, 720 cm^{-1} ; *cis*-2,3-epoxyhexane: 1270, 1155, 1110, 985, 925, 865, 825, 790, 760 cm^{-1} ; *trans*-2,3-epoxyhexane: 1275, 975, 930, 900, 860, 790 cm^{-1} ; *cis*-2,5-dimethyl-3,4-epoxyhexane: 1270, 1100, 1045, 970, 955, 945, 890, 810, 775 cm^{-1} ; *trans*-2,5-dimethyl-3,4-epoxyhexane: 1275, 975, 935, 905, 860, 790 cm^{-1} .

Reduction of epoxides with lithium aluminium hydride

(a) *General reduction procedure*. — A solution of 1 mmol of epoxide in 5 ml of diethyl ether or tetrahydrofuran (see Tables I, II and III) was added dropwise (in the course of 5 minutes) to n ml of a stirred (about 0.2 M) solution of lithium aluminium hydride in diethyl ether or tetrahydrofuran, containing the amount of reducing agent given in Tables I, II and III, n being 2.5 ml (0.5 mmol LAH), 5 ml (1 mmol LAH), 10 ml (2 mmol LAH), 40 ml (8 mmol LAH) or 80 ml (16 mmol LAH). The resulting mixture was heated to reflux and stirred for the time periods given in Tables I, II and III. When diethyl ether was used as solvent, the stirred reaction mixture was cooled to 0° and decomposed by dropwise addition of about 2–3 ml of ice-cold water and then of ice-cold 20% aqueous H_2SO_4 . The organic layer was separated and the aqueous solution extracted with several portions of diethyl ether. The ether extracts were combined with the original organic layer, washed with saturated aqueous NaHCO_3 and then with water (saturated with NaCl), dried (MgSO_4), and stripped of the solvent. When tetrahydrofuran was used as solvent, the stirred reaction mixture, after cooling to 0° , was decomposed by slow dropwise addition of ice-cold water saturated with anhydrous Na_2SO_4 (0.25–0.40 ml per 1 mmol of lithium aluminium hydride used), the precipitate was filtered off, washed with tetrahydrofuran, the combined filtrates dried (MgSO_4), and the solvent removed by distillation. (If necessary, the inorganic precipitate, after filtration, can be dissolved in 20% aqueous H_2SO_4 , the resulting solution extracted once or twice with diethyl ether, the combined ether extracts washed with aqueous NaHCO_3 and water, dried (MgSO_4), and added to the dried original tetrahydrofuran filtrates). The residue thus obtained after removal of solvent(s) (by one or the other work-up procedure), containing alcohol(s) as reaction product(s) and (eventually) unchanged starting epoxide, was analyzed by GC. The results are presented in Tables I, II and III.

* Not or incompletely reported in the literature.

(b) *Reduction products.* The alcohols obtained in the lithium aluminium hydride reduction of epoxides were compared (GC retention times, IR and NMR spectra) with authentic compounds, which were either commercial (Fluka) chemicals, or prepared (cyclodecanol, cycloundecanol, cyclododecanol, cyclopentadecanol) by the lithium aluminium hydride reduction of the corresponding ketones. Cyclododecanone needed for this purpose was of commercial origin, cyclopentadecanone was received from Drs G. Ohloff and F. Gautschi, while cycloundecanone and cyclodecanone were synthesized by ring contraction reactions, starting from cyclododecanone⁶⁶. 2,5-Dimethyl-3-hexanol, b.p. 62–63° at 15 mm⁶⁶, was obtained by treating isobutyraldehyde with isobutylmagnesium chloride, according to standard procedure.

ИЗВОД

РЕДУКТИВНО ОТВАРАЊЕ ОКСИРАНскоГ ПРСТЕНА ПОМОЋУ ЛИТИЈУМ-АЛУМИНИЈУМ-ХИДРИДА КОД НЕКИХ ЦИКЛИЧНИХ И АЦИКЛИЧНИХ ЕПОКСИДА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ВЛАДИМИР АНДРЕЈЕВИЋ, ЈОВАН ЈАНКОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

и

ЈОВАН МИЛОВАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета „Свештозар Марковић“ у Крагујевцу

Испитивана је лакоћа са којом литијум-алуминијум-хидрид редукује разне несупституисане епокси-циклоалкане (у функцији величине карбоцикличног прстена, стереохемије (*cis-trans*)), реакционе температуре односно растварача и релативне количине редукционог средства) и неке алкил-супституисане епокси-алкане (у функцији стереохемије (*cis-trans*) и волуминозности алкул-супституената везаних за оксирански прстен). Нађено је, у сагласности са очекиваним ефектом стерних фактора, да се епокси-циклоалкани који садрже средњи прстен редукују врло тешко и да се у свим испитиваним случајевима редукутивно отварање оксиранског прстена теже врши код *trans*-епоксида него код одговарајућих *cis*-изомера.

(Примљено 8. децембра 1977)

REFERENCES

1. Preliminary communication: M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, J. Milovanović and J. Janjović, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 2305 (1976)
2. (a) W. G. Brown, *Org. Reactions*, **6**, 469 (1951); (b) V. M. Mićović and M. Lj. Mihailović, „*Lithium Aluminum Hydride in Organic Chemistry*”, ed. by The Serbian Academy of Sciences and Arts, Naučna Knjiga, Belgrade, 1955, pp. 68–74; (c) J. Rudinger and M. Ferles, „*Hydrid Litho-hlimit*”, Československá Akademie Ved., Prague, 1956, pp. 103–110; (d) N. G. Gaylord, „*Reduction with Complex Metal Hydrides*”, Interscience, New York, 1956, pp. 86–88 and 646–673; (e) A. Hajós, „*Komplexe Hydride*”, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966, pp. 149–155 and 409–411; (f) E. Staude and F. Patat, in „*The Chemistry of the Ether Linkage*”, ed. by S. Patai, Wiley-Interscience, London—New York, 1967, pp. 65–70; R. J. Gritter, *Ibid.*, pp. 390–391; (g) M. N. Rerick, in „*Reduction*”, ed.

- by R. L. Augustine, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968, pp. 53–56; (h) H. O. House, „*Modern Synthetic Reactions*”, Second Edition, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park (California), 1972, pp. 103–105; (i) J. G. Buchanan and H. Z. Sable, in „*Selective Organic Transformations*”, Vol. 2, ed. by B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York – London, 1972, pp. 37–47; (j) S. S. Pizey, „*Synthetic Reagents*”, Vol. I, Ellis Horwood, Chichester (England) and Wiley, New York, 1974, pp. 115–127, and references cited in these articles.
3. R. Guyon and P. Villa, *Bull. Soc. Chim. France*, 2584 (1975), and references cited therein
 4. J.–L. Pierre, H. Handel and R. Perraud, *Tetrahedron*, **31**, 2795 (1975); See also H. Handel and J.–L. Pierre, *Tetrahedron Letters*, 741, 2029 (1976)
 5. E. L. Eliel and D. W. Delmonte, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1744 (1958); E. L. Eliel and M. N. Rerick, *Ibid.*, **82**, 1362 (1960)
 6. D. H. R. Barton and A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.*, 2988 (1951)
 7. (a) H. H. Westen, Ph. D. Thesis, Eidg. Technische Hochschule, Zürich (Switzerland), 1963, pp. 14–18 and 39–42; (b) M. Lj. Mihailović, Z. Čeković, V. Andrejević, R. Matić and D. Jeremić, *Tetrahedron*, **24**, 4947 (1968); (c) M. Svoboda, J. Závada and J. Sicher, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **32**, 2104 (1967)
 8. O. J. Harris, *J. Chem. Soc.*, 184 (1953)
 9. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal and G. A. Morrison, „*Conformational Analysis*”, Wiley-Interscience, New York, 1965, p. 205, and references therein
 10. G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Levesley and K. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1338 (1959)
 11. G. Erlandsson, *Arkiv Fysik*, **9**, 341 (1955); *Chem. Abstr.*, **49**, 11421 (1955)
 12. B. Ottar, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 283 (1974)
 13. K. L. Servis, E. A. Noe, N. R. Easton, Jr., and F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4185 (1974)
 14. R. D. Bach, U. Mazur, I. Hamama and S. K. Lauderback, *Tetrahedron*, **28**, 1955 (1972)
 15. A. C. Cope, H.–H. Lee and H. E. Petree, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2849 (1958)
 16. O. Ermer and S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4121 (1973), and references therein; F. Zucarello, G. Buemi and G. Favini, *J. Mol. Struct.*, **18**, 295 (1973), and references therein
 17. J. D. Dunitz, in „*Perspectives in Structural Chemistry*”, Vol. 2, ed. by J. D. Dunitz and J. A. Ibers, Wiley, New York, 1968, pp. 1–71, and references therein; J. Dale, in „*Topics in Stereochemistry*”, Vol. 9, ed. by N. L. Allinger and E. L. Eliel, Wiley-Interscience, New York, 1976, pp. 199–270, and references therein
 18. J. Dale, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1115 (1973)
 19. J. M. Townsend and K. B. Sharpless, *Tetrahedron Letters*, 3313 (1972)
 20. S. Andersson, *Nord. Kemistmötet, Helsingfors*, **7**, 172 (1950); *Chem. Abstr.*, **48**, 7405 (1954)
 21. D. Felix, J. Schreiber, G. Ohloff and A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 2896 (1971)
 22. K. B. Wiberg and B. J. Nist, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1226 (1961)
 23. G. V. Smith and H. Kriloff, *Ibid.*, **85**, 2016 (1963)
 24. E. W. Garbisch, Jr., *Ibid.*, **86**, 5561 (1964)
 25. P. Laszlo and P. v. Schleyer, *Ibid.*, **85**, 2017 (1963)
 26. E. Pretsch and W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 2133 (1969)
 27. S. Wolfe and P. G. C. Campbell, *Can. J. Chem.*, **43**, 1184 (1965); M. A. Cooper and S. L. Manatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6325 (1969)
 28. M. St.–Jacques and C. Vaziri, *Can. J. Chem.*, **49**, 1256 (1971)
 29. V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya, P. V. Petrovskii and O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Chem.)*, **193**, 834 (1970)
 30. C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith and R. M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1742 (1975)
 31. K. Yates and R. S. McDonald, *J. Org. Chem.*, **38**, 2465 (1973)
 32. P. W. Flanagan and H. F. Smith, *Anal. Chem.*, **37**, 1699 (1965)
 33. J. W. de Haan and L. J. M. van de Ven, *Org. Magn. Resonance*, **5**, 147 (1973)
 34. D. H. Buss, L. Hough, L. D. Hall and J. F. Manville, *Tetrahedron*, **21**, 69 (1965)
 35. D. Cagnaire and P. Monzeglio, *Compt. Rend.*, **259**, 1128 (1964)
 36. N. S. Bhacca and D. H. Williams, „*Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*”. Holden-Day, San Francisco, 1964, and references therein; A. A. Bothner-By, in „*Advances in Magnetic Resonance*”, Vol. 1, ed. by J. S. Waugh, Academic Press, New York – London, 1965, pp. 195–316, and references therein; F. A. Bovey, „*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*”, Academic Press, New York – London, 1969, and references therein
 37. M. H. Gianni, E. L. Stogryn and C. M. Orlando, Jr., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1385 (1963); A. T. Bottini and R. L. VanElten, *J. Org. Chem.*, **30**, 2994 (1965); J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, A. J. Lewis, K. E. Richards and W. H. Swallow, *Tetrahedron*, **25**, 4445 (1969)
 38. R. Criegee and A. Rimmelin, *Chem. Ber.*, **90**, 414 (1957)
 39. A. J. Durbetaki, *J. Org. Chem.*, **26**, 1017 (1961)

40. F. H. A. Rummens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **84**, 5 (1965)
41. A. C. Cope and L. L. Estes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1128 (1950)
42. A. C. Cope, R. A. Pike and C. F. Spencer, *Ibid.*, **75**, 3212 (1953)
43. N. L. Allinger, *Ibid.*, **80**, 1953 (1958)
44. J. N. Hines, M. J. Peagram, E. J. Thomas and G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2332 (1973)
45. V. Prelog, K. Schenker and H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1598 (1952)
46. A. T. Blomquist, R. E. Burge, Jr., and A. C. Sucusy, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3636 (1952)
47. V. Prelog and V. Boarland, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1776 (1955)
48. A. C. Cope, P. T. Moore and W. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1744 (1960)
49. K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn and J. Schneider, *Ann. Chem.* **589**, 122 (1954)
50. R. W. Fawcett and J. O. Harris, *J. Chem. Soc.*, 2673 (1954)
51. V. Prelog and M. Speck, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1786 (1955)
52. W. J. Potts and R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, **9**, 679 (1954)
53. K. Nakanishi, „*Infrared Absorption Spectroscopy*”, Holden-Day, San Francisco, 1962, and references therein; M. Avram and Gh. D. Mateescu, „*Spectroscopia în Infraroșu Aplicații în Chimia Organică*”, Editura Tehnică, Bucharest, 1966, and references therein
54. J. Bornstein, *Anal. Chem.*, **30**, 544 (1958)
55. A. C. Cope, A. Fournier, Jr., and H. E. Simmons, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3905 (1957)
56. M. Svoboda and J. Sicher, *Chem. Listy*, **82**, 1586 (1958)
57. W. A. Patterson, *Anal. Chem.*, **26**, 823 (1954); H. H. Kirchner, *Z. Physik. Chem.*, **39**, 273 (1963); H. van Risseghem, *Bull. Soc. Chim. France*, 1661 (1959)
58. A. C. Cope and R. D. Bach, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 5*, 315 (1973)
59. J. G. Traynham, D. B. Stone and J. L. Couvillion, *J. Org. Chem.*, **32**, 510 (1967)
60. L. Ruzicka and H. A. Boekenoogen *Helv. Chim. Acta*, **14**, 1319 (1931); L. Ruzicka and M. Stoll, *Ibid.*, **17**, 1308 (1934); R. Wolovsky, N. Maoz and Z. Nir, *Synthesis*, 656 (1970)
61. L. J. Durham, D. J. McLeod and J. Cason, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 4*, 510 (1963)
62. H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 446 (1952); H. Lindlar and R. Dubuis, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 5*, 880 (1973)
63. E. F. Magoon and L. H. Slauch, *Tetrahedron*, **23**, 4509 (1967)
64. G. B. Payne, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 5*, 805 (1973)
65. J. C. Frielink (Rhône-Poulenc S. A.), Netherlands Patent 6,605,908, Sept. 8, 1967; *Chem. Abstr.*, **66**, 85538 (1967)
66. H. Pines and V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1337 (1947)

OXIDATIONS WITH DIISOBUTYLALUMINIUM HYDRIDE

MILUTIN STEFANOVIĆ and BOGDAN ŠOLAJA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

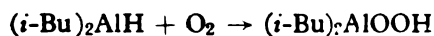
(Received 10 October 1977)

Diisobutylaluminium hydride (DIBAH) is a well known reducing reagent for over 25 years^{1,2}. Now, we found that DIBAH could also be an oxidizing agent¹⁰ under appropriate conditions. In the Part A of this paper a method for the preparation of α,β -oxy alcohols from α,β -unsaturated steroidal ketones is given and the mechanism of this bifunctional reaction discussed. In the Part B, a new modification of the Oppenauer oxidation is presented.

Part A. Reduction and epoxidation of α,β -unsaturated steroidal ketones.

In our previous work¹, it was reported that the reduction of α,β -unsaturated steroidal ketones with DIBAH, beside allylic alcohols (66—83.5%), gave in small amounts (15—30%) 3 β -hydroxy-4 β ,5 β -epoxides, as byproducts, when argon (used to secure the inert atmosphere), was *not* bubbled through a KOH/pyrogallol solution. Now, the α,β -epoxy alcohols were obtained in high yields (40—90.5%) by bubbling the oxygen through the reaction mixture. In the Table I the results of our experiments are summarized.

The peroxide intermediates are involved in the oxidation of organometals and organometaloids by molecular oxygen³⁻⁵. Also, an aluminium peroxide is formed as an intermediate in the autooxidation of trialkylaluminium in the inert solvent^{3,5-8}. Peroxides are readily reduced by aluminium alkyls, preventing thus their isolation. In aluminium trialkyls, the first Al—C bond is attacked so long as the quantity of inactivating reagent is insufficient for further reaction with the second and third Al—C bonds in R₃Al⁷. Dialkylaluminium hydrides have the active Al—H bond which reacts preferentially⁹. Bruno¹⁰ suggested the following mechanism for the reaction of DIBAH with oxygen:



II

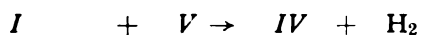


III



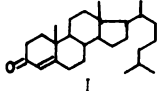
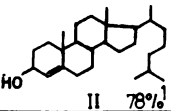
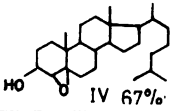
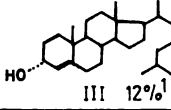
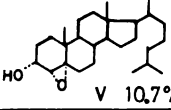
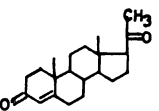
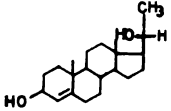
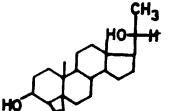
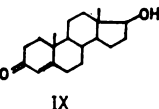
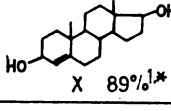
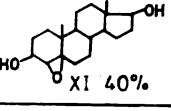
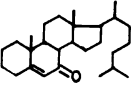
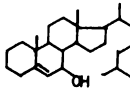
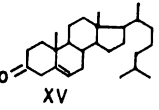
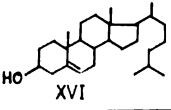
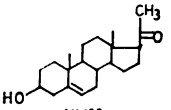
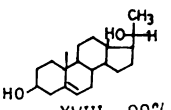
IV

V



Scheme 1

TABLE I

SUBSTRATE	REDUCTION PROD	EPOXIDATION PROD.
 I	 II 78% ¹	 IV 67% ¹
	 III 12% ¹	 V 10.7% ¹
 VI	 VII 95%	 VIII 90.5%
 IX	 X 89% ^{1*}	 XI 40%
 XIII	 XIV 93.5%	no reaction
 XV	mixt. of epimers	no reaction
 XVI		no reaction
 XVII	 XVIII 99%	no reaction

* Obtained by crystallization

We proposed¹ that the intermediate III (Scheme 1) might be responsible for the epoxide formation. The IR spectrum* supports this opinion. Although bands at about 3450(—OOH)¹¹, 750—800(Al—O—Al)¹², 3500—3600 (—OH), 900 and 1020—1110 cm^{-1} ($i\text{-Bu—O—Al}$)^{12,13} were not observed, the bands at 830 cm^{-1} , br., m., and 785 cm^{-1} , sh., appear after oxidation of the toluene solution of DIBAH* with oxygen. The band at 830 cm^{-1} is probably due to the O—O vibration in the intermediate III (Scheme 1)⁴.

It was observed that cholest-4-en-3-one(I) and androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one(IX) gave two isomeric epoxides. Epoxidation of cholest-4-en-3 β -ol, however, yielded only 3 β -hydroxy-4 β ,5 β -epoxide. These results can be explained by the formation of donor-acceptor complexes (Fig. 1) and by the stereoselectivity of the $(i\text{-Bu})_2\text{Al—O—}$ group. It should be noted that $(i\text{-Bu})_2\text{AlOOAl}(i\text{-Bu})_2$, III (Scheme 1), is not a strong reagent for epoxidation reactions, and it is greatly dependent upon the position of the double bond in the steroid molecule, *i.e.*, steroids with homoallylic double bonds do not give the corresponding epoxides. This implies that polarization of the double bond also takes a part in the epoxidation reaction.

However, cholest-5-en-7-one (XIII) was only reduced to the corresponding 7 β -ol (XIV), and this fact is probably due to the steric hindrance to the epoxidation reaction of the 7 β -alkoxy derivative, formed in the first stage.

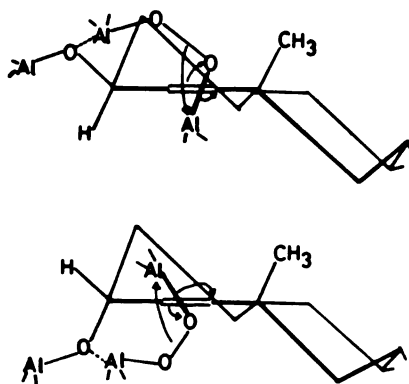


Fig. 1

Part B. *The Oppenauer oxidation with DIBAH and acetone*

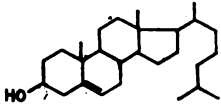
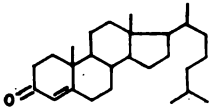
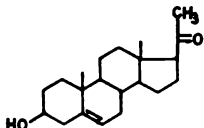
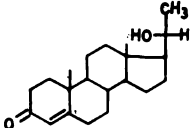
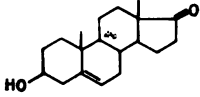
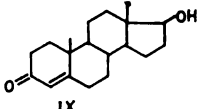
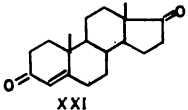
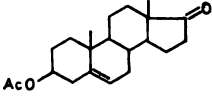
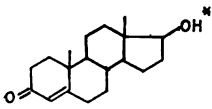
The Oppenauer oxidations¹⁵⁻¹⁸, and other reactions for the preparation of the steroidal 4-en-3-ones from 5-en-3-ols are rather complicated¹⁹ involving steam distillation¹⁸, large quantities of the solvent and cyclohexanone¹⁸ as the hydrogen acceptor. When acetone is used as hydrogen acceptor the yields are not exceeding 70%¹⁷.

Our method however, enables the simple preparation of α,β -unsaturated ketones using DIBAH and acetone, as hydrogen acceptor, avoiding the thus steam distillation and simplifying the work-up procedure.

* The IR spectrum of 15% solution of DIBAH in toluene (Texas Alkyls) was recorded and the spectrum of the oxidized DIBAH was recorded over it. The same solution of DIBAH in toluene was used in the other reactions.

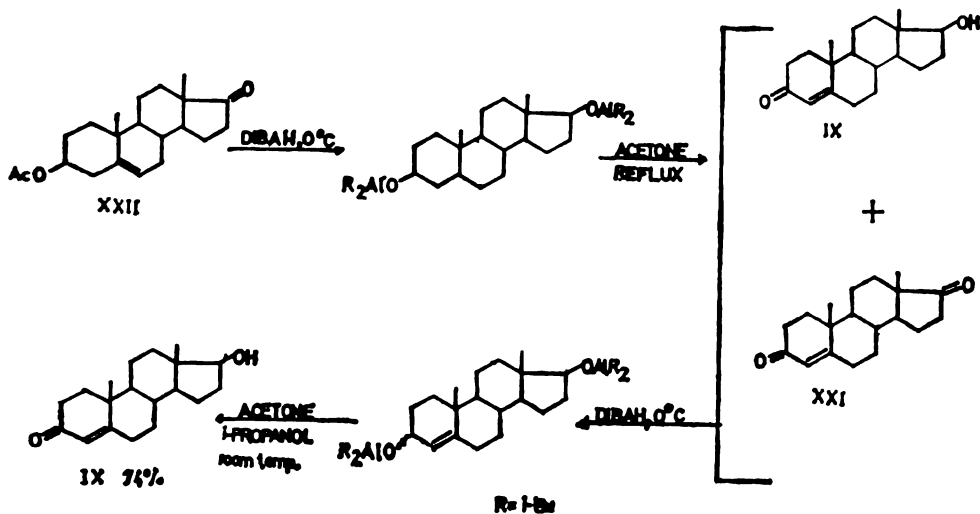
By a simple treatment of the steroidal 5-en-3-ols with DIBAH and subsequent refluxing of the obtained alkoxy intermediate with acetone, the 4-en-3-ones are obtained in high yields (Table II).

TABLE II

SUBSTRATE	PRODUCT	YIELD
 XVI	 I	85%
 XVII	 XIX	85%
 XX	 IX	63%
	 XXI	35%
 XXII	 IX	74%

* Obtained by crystallization

Moreover, when commercially available androst-5-en-3 β -acetoxy-17-one (XXII) is treated with DIBAH and acetone, under different temperature conditions (Scheme 2), androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one (IX) is obtained in a yield of 74%.



Scheme 2

EXPERIMENTAL

Melting points were taken on a Büchi apparatus and were not corrected. IR spectra were recorded (KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer, model 337. NMR spectra were recorded on a Varian A-60-A spectrometer in CDCl_3 and $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ using tetramethylsilane as internal standard. Chemical shifts are expressed in terms of δ (ppm) values and coupling constants (J) in Hz. Thin-layer chromatography was performed on a Silica del G. Substances were separated by thin-layer preparative chromatography on a Merck Silicagel G, type 60 and column chromatography on a Silicagel less than 0.08 mm and Silicagel 60 for column chromatography (Merck). In all reactions a 15% solution of diisobutylaluminium hydride in toluene (Texas Alkyls) was used.

Part A. Reductions and epoxidations with DIBAH

GENERAL PROCEDURE. In all experiments dry argon (bubbled through pyrogallol-KOH solution) was used to secure the inert atmosphere.

The steroid was dissolved in dry toluene (80–100 ml) in a roundbottomed flask equipped with a mechanical stirrer and a dropping funnel. After cooling the solution, DIBAH was added dropwise. When the reduction was completed (TLC), dry oxygen was bubbled through the solution while adding the DIBAH (with a syringe, directly to the solution). After the epoxidation was completed, the obtained mixture was worked-up with water and 20% sulphuric acid. Two transparent layers were obtained within one hour. Separated organic layer was washed three times with water and dried. A crude product was obtained after evaporation of the solvent *in vacuo*.

Reduction and epoxidation of androst-4-en-17-hydroxy-3-one (IX)

Androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one (IX), 1 g, was dissolved in dry toluene (100ml) at -15°C under argon atmosphere and DIBAH (4 ml) was added dropwise. When the reduction was completed (TLC), DIBAH ($4 \times 4\text{ml}$) was added under oxygen atmosphere. After usual work-up and column chromatography on silica gel less than 0.08 mm, it was obtained:

androst-4-en-3 β ,17 β -diol (X) 0.45 g (44.69%), m.p. 152–155° (from acetone) lit²¹, m.p. 153–167°; androst-4- β ,5 β -epoxy-3 β ,17 β -diol (XI) 0.43 g (40.30%), m.p. 135–137° (from acetone-water), lit²², m.p. 140–141°, $[\alpha]_D^{20} = -24.10$ ($c = 0.72$, chl), IR: 3460, 910, 895, 870 cm^{-1} , NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): δ 0.96(3H, s, C-18), 1.08(3H, s, C-19), 3.33(1H, d, $J = 3\text{Hz}$, C-4), 3.89(1H, m, C-17), 4.31(1H, m, C-3), MS(*m/e*): $\text{M}^+ + 2$ 308(0.84%), $\text{M}^+ + 306$ (2.25%), 288(1.69%), 278(3.37%), 237(29.21%),

236(100%), 221(19.10%), 218(8.43%), 204(5.06%), 200(3.37%), 185(3.09%), 149(5.62%), 147, (7.30%), 121(7.30%), 119(7.30%), 107(10.11%), 105(10.11%), 95(1.80%), 93(12.92%), 91(10.67%), 81(13.48%), 67(12.36%), 55(16.01%), 43(14.61%). Anal. Calcd. for $C_{19}H_{30}O_3$: C, 74.47; H, 9.87. Found: C, 73.76; H, 9.94.

and after acetylation with Ac_2O /pyridine:

androst-4 α ,5 α -epoxy-3 α ,17 β -diacetate (XII) 0.055 g (4.33%), m.p. 104–105° (from acetone), $[\alpha]_D^{25} = +112.17$ ($c=0.68$, chl), IR: 1750, 1255, 920, 865 cm^{-1} , NMR($CDCl_3$): δ 0.82(3H, s, C-18), 1.05(3H, s, C-19), 2.03(3H, s, AcO-), 2.1(3H, s, AcO-), 3.21(1H, d, $J=4.5$ Hz, C-4), 4.63(1H, m, C-17) 5.19(1H, m, C-3), MS(*m/e*): M^+ 390(0.25%), 374(1.74%), 330(0.68%), 307(0.63%), 280(27.47%), 278(100%), 263(12.63%), 260(4.95%), 218(4.95%), 200(8.24%), 185(4.12%), 149(8.24%), 125, (10.99%), 107(9.34%), 105(8.24%), 95(12.09%), 93(9.62%), 91(6.32%), 81(10.99%), 55(9.89%), 43(49.45%).

Reduction and epoxidation of cholest-4-en-3-one(I)

Cholest-4-en-3-one(I), 0.4 g, was dissolved in dry toluene (60 ml) at -15° under argon atmosphere and DIBAH (1.2 ml) was added dropwise. When the reduction was completed (TLC), DIBAH (4 \times 2 ml) was added under oxygen atmosphere. After usual work-up and column chromatography it was obtained:

cholest-4 β ,5 β -epoxy-3 β -ol (IV) 0.22 g (67%), m.p. 94–95°¹ (from methanol), lit²³. m.p. 95–96°.

cholest-4 α ,5 α -epoxy-3 α -ol (V) 0.045 g (10.7%), oil, NMR($CDCl_3$)¹⁴: δ 0.69(3H, s, C-18), 0.88 (6H, d, $J=6$ Hz, C-26&27), 0.9(3H, d, $J=5$ Hz, C-21), 1.05(3H, s, C-19), 3.24(1H, d, $J=4.5$ Hz, C-4), 4.11(1H, m, C-3).

Reduction and epoxidation of pregn-4-en-3,20-dione (VI)

Pregn-4-en-3,20-dione (VI), 0.5 g, was dissolved in dry toluene (80 ml) at -15° under argon atmosphere and DIBAH(3.6 ml) was added dropwise. When the reduction was completed (TLC), DIBAH(5 \times 2 ml) under oxygen atmosphere was added. After usual work-up it was obtained:

pregn-4 β ,5 β -epoxy-3 β ,20 β -diol (VII) 0.48 g (90.5%), m.p. 228–231° (from benzene), lit^{1,24}. m.p. 235–237°.

Reduction and unsuccessful epoxidation of cholest-5-en-7-one (XIII)

Cholest-5-en-7-one (XIII), 0.97 g, was dissolved in dry toluene (100 ml) at -15° under argon atmosphere and DIBAH(3 ml) was added dropwise. When the reduction was completed (TLC), DIBAH(10 \times 2 ml) was added under oxygen atmosphere. After usual work-up it was obtained:

cholest-5-en-7 β -ol (XIV) 0.94 g (93.5%), m.p. 96–99° (from acetone), lit²⁵. m.p. 91–92°, $[\alpha]_D^{25} = -8.40$ ($c=1.12$, chl), IR: 3340, 1670 cm^{-1} , NMR($CDCl_3$): δ 0.71(3H, s, C-18), 0.88(6H, d, $J=6$ Hz, C-26&27), 0.92(3H, d, $J=5$ Hz, C-21), 1.05(3H, s, C-19), 3.9(1H, q, $J(H_7, H_8)=6$ Hz, $J(H_7, H_6)=1.5$ Hz, C-7), 5.29(1H, d, $J=1.5$ Hz, C-6), MS(*m/e*): M^+ 386(100%), 368(53.02%), 353 (12.08%), 290(8.05%), 255(20.81%), 247(30.87%), 213(12.08%), 159(19.46%), 121(22.82), 109(26.17%), 107(20.13%), 105(18.12%), 95(33.56%), 93(20.13%), 91(12.75%), 81(34.23%), 69(19.46%), 55(22.82%), 43(23.49%). Anal. Calcd. for $C_{27}H_{46}O$: C, 83.87; H, 11.99. Found: C, 84.24; H, 11.79.

Reduction and unsuccessful epoxidation of pregn-5-en-3 β -hydroxy-20-one (XVII)

Pregn-5-en-3 β -hydroxy-20-one (XVII), 0.7 g was dissolved in dry toluene (60 ml) at -15° under argon atmosphere and DIBAH(5.3 ml) was added dropwise. When the reduction was completed (TLC), DIBAH(8 \times 2 ml) was added under oxygen atmosphere. After usual work-up it was obtained:

pregn-5-en-3 β ,20 β -diol (XVIII) 0.7 g (99.4%), m.p. 201–203° (from methanol), lit²⁶. m.p. 200–202°, $[\alpha]_D^{19} = -74.82$ ($c=1$, chl), IR: 3420, 1670 cm^{-1} , NMR($CDCl_3$): δ 0.78(3H, s, C-18), 1.03 (3H, s, C-19), 1.15(3H, d, $J=6$ Hz, C-21) 3.67(2H, m, C-3&20), 5.20(1H, q, $J(H_6, H_7\beta)=6$ Hz, $J(H_6, H_{7\alpha})=2$ Hz, C-6), MS(*m/e*): M^+ 318(100%), 300(55.52%), 285(23.71%), 267(27.84%), 259 (21.65%), 233(46.39%), 189(50.52%), 145(32.99%), 105(49.49%), 95(38.14%), 81(31.96%) 67(23.71%), 55(22.17%), 43(19.07%).

*The Oppenauer oxidations with DIBAH and acetone**Oxidation of cholest-5-en-3 β -ol (XVI)*

Cholest-5-en-3 β -ol (XVI), 20 g, was dissolved in dry toluene (180 ml) under argon atmosphere. DIBAH (65 ml) was added dropwise at room temperature, followed by 180 ml of acetone. Mixture refluxed four hours. Acetone and produced isopropanol were distilled off, mixture cooled to 0° and 20% sulphuric acid (70 ml) was added dropwise. Two transparent layers were obtained within two hours. Separated organic layer was washed three times with water and crude product obtained after evaporation of the solvent *in vacuo*. After crystallization from ethanol, white *cholest-4-en-3-one (I)* was obtained (17 g, 85%). m.p. 79°, UV(CH₂OH) : $\epsilon_{242} = 15,330$.

Oxidation of pregn-5-en-3 β -hydroxy-20-one (XVII)

Pregn-5-en-3 β -hydroxy-20-one (XVII), 0.65 g, was dissolved in dry toluene (60 ml) at 0° under argon atmosphere. After addition of 5.8 ml of DIBAH the mixture refluxed four hours and was worked-up in the usual manner. After crystallization from diisopropyl ether *pregn-4-en-20 β -hydroxy-3-one (XIX)* was obtained (0.55 g; 84.6%). m.p. 167–169°, UV(CH₂OH): $\epsilon_{242} = 16,062$.

Oxidation of androst-5-en-3 β -hydroxy-17-one (XX)

Androst-5-en-3 β -hydroxy-17-one (XX), 0.8 g, was dissolved in dry toluene (100 ml) at 0° under argon atmosphere. DIBAH (6 ml) was added dropwise followed by 30 ml of acetone, mixture refluxed four hours and was worked-up in the usual manner. After column chromatography it was obtained:

androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one (IX) 0.5 g (63%), m.p. 151–152° (from diisopropyl ether), UV(CH₂OH): $\epsilon_{241.5} = 16,859$

and *androst-4-en-3,17-dione (XXI)* 0.28 g (35%), m.p. 170.5–171.5°, UV(CH₂OH): $\epsilon_{240} = 15,000$.

Androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one (IX) from androst-5-en-3 β -acetoxy-17-one (XXII)

Androst-5-en-3 β -acetoxy-17-one (XXII), 5 g, was dissolved in dry toluene (100 ml) at 0° under argon atmosphere. DIBAH (71 ml) was added dropwise followed by 100 ml of acetone and mixture refluxed four hours. After usual work-up, dry crude product was dissolved at 0° in dry toluene (120 ml) followed by DIBAH (33.5 ml), acetone (10 ml) and isopropanol (10 ml)²⁰. Mixture was stirred one hour at 0° and eight hours at room temperature. After usual work-up and crystallization from diisopropyl ether *androst-4-en-17 β -hydroxy-3-one (IX)* was obtained (3.7 g, 74%). m.p. 152–155°.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈЕ ПОМОЋУ ДИИЗОБУТИЛАЛУМИНИЈУМ-ХИДРИДА

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ И БОГДАН ШОЛАЈА

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Диизобутилалуминијум хидрид (DIBAH) је већ 25 година познат као селективно редукционо средство^{1,2}. Сада смо нашли да се DIBAH може, под одређеним условима, такође користити као ефикасно оксидационо средство. У Одељку А овога рада приказана је метода за добивање α, β -епокси алкохола из α, β -незасићених стероидних кетона и дискутован је механизам ове реакције. У Одељку В, приказана је нова модификација Орпенauer-ове оксидације.

(Примљено 10. октобра 1977)

REFERENCES

1. M. Stefanović, B. Šolaja, K. Popović and I. Mićović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 345 (1976) and refs. therein
2. E. Winterfeldt, *Synthesis*, **10**, 617 (1975)
3. G. Sosnovsky and J. H. Brown, *Chem. Rev.*, **66**, 529 (1966)
4. J. S. Valentine, *Ibid.*, **73**, 235 (1973)
5. G. A. Razuvaev and T. G. Brilkina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **8**, 1769 (1975)
6. A. G. Davies and C. D. Hall, *J. Chem. Soc.*, 1192 (1963)
7. G. A. Razuvaev, K. S. Minaker, Yu. A. Sangalov and A. I. Graevskii, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **151**, 110 (1963)
8. A. G. Davies and B. D. Roberts, *J. Chem. Soc., (B)*, 1074 (1968)
9. K. Ziegler, in „*Organometallic Chemistry*”, ACS Monograph No. 147, H. Zeiss, Ed., Reinhold, New York 1960, p. 206
10. G. Bruno, „*The Use of Aluminium Alkyls in Organic Synthesis*”, Ethyl Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA and refs. therein
11. „*An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*”, Vol. 1., edited by F. Scheinmann, Pergamon Press, Oxford 1970
12. A. Storr, K. Jones and A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3173 (1968)
13. K. Mach, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 2295 (1963)
14. D. J. Collins and J. J. Hobbs, *Tetrahedron Letters*, 623 (1963)
15. W. Wayne and H. Adkins, *Org. Syn., Coll. Vol.*, **3**, 48 (1955)
16. C. Djerassi, „The Oppenauer Oxidation”, *Org. Reactions*, **6**, 207 (1951)
17. R. V. Oppenauer, *Org. Syn., Coll. Vol.*, **3**, 207 (1955)
18. J. F. Eastham and R. Teranishi, *Ibid.*, Coll. Vol., **4**, 192 (1963)
19. L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5421 (1953)
20. U. Eder, *Chem. Ber.*, **109**, 2954 (1976)
21. H. E. Cardwell, J. W. Cornforth, S. R. Duff, H. Holtermann and R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 361 (1953) and refs. therein
22. S. Julia and B. Fürer, *Bull. Soc. Chim. France*, **30**, 1114 (1966)
23. D. J. Collins, *J. Chem. Soc.*, 3919 (1959)
24. R. E. Gall, J. E. Nemorin and L. Tarasoff, Jr., *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, **1** (8), 881 (1974)
25. A. Nickon and J. F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1498 (1961); K. Dimroth and G. Trantmann, *Chem. Ber.*, **69**, 669 (1936)
26. W. Klyne and E. Miller, *J. Chem. Soc.*, 1972 (1950); see also R. B. Turner and D. M. Voitle, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2283 (1951)

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЈА ДИСУЛФИДНИХ ПОЛИМЕРА ДОБИЈЕНИХ ДЕСУЛФУРАЦИЈОМ ТЕТРАСУЛФИДНИХ ПОЛИМЕРА СИНТЕТИ- ЗОВАНИХ ИЗ БИС(2-ХЛОРЕТИЛ)-ЕТРА, ОДНОСНО 1,2-ДИХЛОР- ПРОПАНА И НАТРИЈУМ-ТЕТРАСУЛФИДА

СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ, МИЛА Д. РАБРЕНОВИЋ,
ВЛАДИМИР Ј. РЕКАЛИЋ и МИРЈАНА Е. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд, и Институт
за хемију, технологију и металургију, Београд*

(Примљено 6. априла 1977; ревидирано 30. септембра 1977)

Испитиван је утицај нуклеофилних реагенаса (хидроген-сулфидног односно дитионит-јона) на деполимеризацију дисулфидних полимера добијених десулфурацијом тетрасулфидних полимера синтезисаних из бис(2-хлоретил)-етра, односно 1,2-дихлорпропана и натријум-тетрасулфида. Добијени резултати показују да је реакција деполимеризације спорнија него у случају дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-формала¹. Најефикасније раскидање S—S везе се постиже са 0,25 мола NaHS и 1,0 мола Na₂SO₃ по сегменту. У случају деполимеризације дитионит-јоном полимери најмање молекулске тежине добијају се са 0,4 мола Na₂O₄ по сегменту и 2,5 мола NaOH по молу дитионита. У раду су дати подаци о утицају количина хидрогенсулфидног, сулфитног и дитионит-јона на вредност молекулских тежина добијених полимера и наведене су битне карактеристике ових полимера.

УВОД

Испитујући деполимеризацију дисулфидних полимера помоћу смеше натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита¹, као и натријум-дитионита у присуству натријум-хидроксида², нашли смо како степен деполимеризације зависи од количине наведених нуклеофилних средстава, базности средине, од температуре и дужине трајања реакције. Сва ова испитивања су извршена са дисулфидним полимерима добијеним десулфурацијом полисулфидних полимера синтезисаних из бис(2-хлоретил)-формала.

У овом раду је испитана могућност деполимеризације дисулфидних полимера добијених из бис(2-хлоретил)-етра, односно 1,2-дихлорпропана. Овим радом се желело да се нађу корелације између дејства наведених нуклеофилних реагенаса на дисулфидне полимере добијене из дихлорида једног формала, етра и алкила. При том је поред степена деполимеризације, који је одређен помоћу молекулске тежине добијених производа, испитиван принос, конзистенција и друга својства ових полимера.

Полисулфидни полимер високе молекулске тежине добијен из бис(2-хлоретил)-етра произвођен је у САД под именом Тиокол Б а у Енглеској под именом Новопис А. За прављење дисперзије полисулфидних полимера коришћен је 1,2-дихлорпропан³. Пошто су из оба ова дихлорида већ произвођени полисулфидни полимери, они су одабрани за испитивања у овом раду.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

Синтеза тетрасулфидног полимера

За испитивање могућности и услова раскидања S—S везе у дисулфидним полимерима полазило се од полимера добијених кондензацијом натријум-тетрасулфида и одговарајућег дихалогенида (бис(2-хлоретил)-етра, односно 1,2-дихлорпропана). Рађено је са 0,25 мола дихлорида па су количине свих осталих реагенаса срачунате за ову вредност. Синтеза је вршена на следећи начин: у балон са четири грла запремине 500 ml, који је снабдевен мешалицом, левком за укапавање, термометром и повратним хладњаком, сипа се 150 ml 2M раствора натријум-тетрасулфида и дода се 10 капи 30%-ног раствора меритена NF 17, површински активне супстанце. Натријум-тетрасулфид је узиман у вишку од 20% да би се добили полимери са тиолним завршецима³. Затим се дода одређена количина натријум-хидроксида у 10 ml воде, и кроз левак за укапавање полако се додаје одговарајућа количина $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ раствореног у 10 ml воде, с истовременим мешањем и загревањем. У случају синтезе полимера из 1,2-дихлорпропана узима се 0,16 мола $MgCl \cdot 6H_2O$ (8 g) и 0,32 мола NaOH (3,2 g) по молу дихлорида, а за синтезу полимера из бис(2-хлоретил)-етра додаје се 0,1 мол $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (5 g) и 0,2 мола NaOH (2 g). Када се садржај балона загреје до 70°C, полако се из левка за капање укапава 0,25 мола одговарајућег дихлорида: 35,75 g бис(2-хлоретил)-етра, односно 28,25 g 1,2-дихлорпропана. Реакција је егзотермна па треба прекинути даље загревање. Укапавање траје око 15 минута, а затим се реакциона смеша загрева 1 час на температури од 75° (за 1,2-дихлорпропан) или 80° (за бис(2-хлоретил)-етар). Тетрасулфидни полимер, који се добија као производ ове реакције, је у облику fine дисперзије. Дисперзија се пере топлом водом. Добро опран полимер је беле боје. Покушај да се наведене синтезе изврше при истим условима као и синтеза тетрасулфидног полимера из бис(2-хлоретил)-формала^{1,2} са 0,4 мола $MgCl \cdot 6H_2O$ и 0,08 мола NaOH по молу дихлорида, као и да се ради на температури од 90 до 95°, није успео. Полимер се не добија у облику дисперзије већ у облику гуме која није подешена за даљи рад. Да би се добио полимер у дисперзном облику, повећавали смо количину дисперзног средства и снижавали температуру на којој се врши реакција и при горе поменутих условима добили производ у жељеном облику.

Десулфурација тетрасулфидног полимера

Добро опрана дисперзија (са нешто воде) укупне запремине око 120 ml сипа се у балон и з агреје до 70°. Тада се дода 24 g 50%-тног раствора натријум-хидроксида (0,25 мола и в ишак од 20%), и греје на $80 \pm 2^\circ$ у току једног часа с јаким мешањем.

Реакцијом натријум-хидроксида са тетрасулфидним полимером уклања се „лабилни“ сумпор и добија дисулфидни полимер у облику fine дисперзије која после прања хладном водом има белу боју.

Загревање реакционе смеше до температуре 90—95°, како се ради при десулфурацији дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-формала², доводи до стварања гуме.

Деполимеризација дисулфидног полимера

Деполимеризација дисулфидног полимера вршена је на два начина: 1. смешом натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита и 2. смешом натријум-дитионита и натријум-хидроксида.

Добро опрано дисперзији дисулфидног полимера се на одабраној температури додаје смеша средстава за деполимеризацију и и јаким мешањем остави се да реакција тече одређено време.

По завршетку реакције деполимеризације врши се коагулација полимера постепеним укапавањем 20% сумпорне киселине док се не постигне рН 4. Коагулисани полимер се пере водом и суши на температури 70—80° под притиском од 20—30 mmHg. Молекулска тежина сувих полимера одређена је јодиметријски, а полимери су претходно растварани у бензолу². Полимери добијени из оба дихалогенида имају непријатан мирис који је врло карактеристичан за сваки понаособ. Полимери добијени из бис(2-хлоретил)-етра су бистре густе течности, мрке боје, утолико тамније уколико им је молекулска тежина већа. Полимери су ређи уколико им расте молекулска тежина. Полимери добијени из 1,2-дихлорпропана су светлозелене боје и нису бистри ни течни чак ни када им је молекулска тежина мања од 1000.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Утицај времена

Реакција између дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра и средства за деполимеризацију релативно је спора и одвија се приближно истом брзином и у случају када се деполимеризација врши смешом натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита (таблица I) и у случају када се врши смешом натријум-дитионита и натријум-хидроксида (таблица II).

ТАБЛИЦА I TABLE

Утицај времена на ефикасност деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра натријум-хидрогенсулфилом и натријум-сулфилом на $80 \pm 2^\circ\text{C}$

Effect of Time on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from Bis(2-chloroethyl) Ether Using Sodium Hydrosulfide and Sodium Sulfite at $80 \pm 2^\circ\text{C}$

No.	NaHS mol/seg	Na ₂ SO ₃ mol/seg	Време Time [h]	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %
1	0,5	1,0	0,5	11360	38
1	0,5	1,0	0,5	4325	43
3	0,5	1,0	2	3400	40

ТАБЛИЦА II TABLE

Утицај времена на ефикасност деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра натријум-дитионитом и натријум-хидроксилом на $70-75^\circ\text{C}$

Effect of Time on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from Bis(2-chloroethyl) Ether Using Sodium Dithionite and Sodium Hydroxide at $70-75^\circ\text{C}$

No.	Na ₂ S ₂ O ₄ mol/seg	NaOH mol/mol Na ₂ S ₂ O ₄	Време Time [h]	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %
1	0,3	2,5	0,5	15240	33
2	0,3	2,5	1	8050	35
3	0,3	2,5	2	5415	60

Као што се види из таблица I и II молекулска тежина полимера нагло опада у току првог сата трајања реакције а затим спорије. Све молекулске тежине наведене у овом раду су средње вредности најмање два експеримента поновљена при истим условима. Експериментално добијене вредности одступају од наведене средње вредности за највише $\pm 5\%$.

Реакција деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра је спорија него реакција деполимеризације полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-формала² где се после првих пет минута трајања реакције добија полимер релативно мале молекулске тежине која у току једног сата опадне за свега око 30%.

Приноси остварени у реакцији деполимеризације, када је као средство за деполимеризацију коришћена смеша натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита (таблица I), су приближно исти, без обзира на време трајања

реакције и добијене молекулске тежине. Резултати наведени у табlici II, указују на то да се при деполимеризацији дисулфидног полимера натријум-дитионитом и натријум-хидроксидом принос полимера повећава са продужењем времена реаговања, тако да се после два сата трајања реакције добија скоро два пута већи принос него после пола сата.

Утицај температуре

Испитујући утицај температуре на ток реакције деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра, запазили смо да се на температури од 90° добија полимер врло високе молекулске тежине, нерастворан у бензолу (таблица III). У интервалу температура 70—85° постоје релативно мале разлике молекулских тежина полимера који се добијају деполимеризацијом (таблице III и IV).

ТАБЛИЦА III TABLE

Утицај температуре на ефикасност деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра натријум хидроенсулфидом и натријум-сулфитом у току 1 часа

Effect of Temperature on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from Bis (2-chloroethyl) Ether Using Sodium Hydrosulfide and Sodium Sulfite for 1 hour

No.	NaHS mol/seg	Na ₂ SO ₃ mol/seg	Температура Temperature [°C]	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %
1	0,5	1,0	90 ± 2	гума-rubber	43
2	0,5	1,0	80 ± 2	4325	43
3	0,5	1,0	70 ± 2	3980	29

ТАБЛИЦА IV TABLE

Утицај температуре на ефикасност деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра натријум-дитионитом и натријум-хидроксидом

Effect of Temperature on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from Bis (2-chloroethyl) Ether Using Sodium Dithionite and Sodium Hydroxide

No.	Na ₂ S ₂ O ₄ mol/seg	NaOH mol/mol Na ₂ S ₂ O ₄	Време Time [h]	Температура Temperature [°C]	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %
1	0,3	2,5	0,5	70—75	15240	33
2	0,3	2,5	0,5	80—85	13590	40
3	0,3	2,5	1,0	70—75	8050	35
4	0,3	2,5	1,0	80—85	8985	42

Интервал температура од 70—90° посматрали смо због тога што се баш у тој области добијају полимери најнижих молекулских тежина при деполимеризацији дисулфидних полимера из бис(2-хлоретил)-формала². У интервалу температуре 70—85° добијени полимери се мало разликују по својим молекулским тежинама али се може запазити да је принос већи ако је реакција вршена на вишој температури.

Утицај количине натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита

Утицај количине натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита на ефикасност процеса деполимеризације полимера добијених из 1,2-дихлорпропана и бис(2-хлоретил)-етра, приказан је у таблицама V и VI.

ТАБЛИЦА V TABLE

Утицај количине натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита на ефикасности процеса деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из 1,2-дихлорпропана на температури $80 \pm 2^\circ$ у року 1 часа

Effect of Amount of Sodium Hydrosulfide and Sodium Sulfite on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from 1,2-Dichloropropane at $80 \pm 2^\circ\text{C}$ for 1 hour

No.	NaHS mol/seg	Na ₂ SO ₃ mol/seg	NaHS:Na ₂ SO ₃	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %
1	0,25	1,0	1:5	1210	15
2	0,25	1,0	1:3	2670	20
3	0,50	1,0	1:2	5160	25
4	0,25	0,5	1:2	8120	25
5	0,50	0,5	1:1	10660	25

Резултати наведени у табlici V указују да повећање количине натријум-хидрогенсулфида доводи до повећања молекулске тежине полимера (огледи 1—3). Смањење количине натријум-сулфита при истој количини натријум-хидрогенсулфида доводи такође до повећања молекулске тежине (огледи 3 и 5). Остварени принос полимера је релативно низак (15—25%). Најнижи принос је остварен код полимера са најмањом молекулском тежином.

Код полимера добијених из бис(2-хлоретил)-етра (таблица VI) молекулска тежина расте са повећањем количине натријум-хидроген-сулфида при константној количини натријум-сулфита од 1,0 мол/сег.

При константној количини натријум-сулфита од 0,5 мол/сег не долази до правилне промене молекулске тежине са повећањем количине натријум-хидрогенсулфида. Највећи степен деполимеризације се постиже у присуству 0,5 мол/сег натријум-хидрогенсулфида. И смањење и повећање количине овог реактанта у односу на наведену доводи до повећања молекулске тежине полимера.

Повећање количине натријум-сулфита при константној количини натријум-хидрогенсулфида (таблица VI) утиче на смањење молекулске тежине полимера. Остварени принос полимера је утолико мањи уколико је мања молекулска тежина.

Ако резултате наведене у таблицама V и VI упоредимо са резултатима добијеним при деполимеризацији полимера добијених из бис(2-хлоретил)-формала², може се запазити (таблица VII) да промена количине натријум-хидрогенсулфида при константној количини натријум-сулфита, различито утиче на молекулску тежину полимера.

При деполимеризацији полимера добијених из бис(2-хлоретил)-формала запажено је² да при 0,5 мол/сег натријум-сулфита долази до смањења молекулске тежине полимера са повећањем количине натријум-хидроген-

ТАБЛЕ VI TABLE

Утицај количине натријум-хидрогенсулфида и натријум-сулфита на ефикасност деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етера на шемпашури $80 \pm 2^\circ$ за 1 час

Effect of Amount of Sodium Hydrosulfide and Sodium Sulfite on Depolemerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from Bis (2-chloroethyl) Ether at $80 \pm 2^\circ\text{C}$ for 1 hour

No.	NaHS mol/seg	Na ₂ SO ₃ mol/seg	NaHS:Na ₂ SO ₃	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %
1	0,25	1,0	1:4	2110	11
2	0,33	1,0	1:3	3150	28
3	0,50	1,0	1:2	4325	43
4	1,00	1,0	1:1	6390	31
5	0,25	0,5	1:2	14855	58
6	0,37	0,5	4:3	11500	30
7	0,50	0,5	1:1	7070	29
8	0,75	0,5	3:2	7300	33
9	1,00	0,5	2:1	10700	41

сулфида, што се и очекивало. Ако се присутна количина сулфита повећа на 1,0 мол/сег долази до одступања, односно са повећањем количине натријум-хидрогенсулфида од 0,25 до 0,50 мол/сег долази до смањења молекулске тежине полимера а даље повећање количине овог реагенса доводи до пораста молекулске тежине.

ТАБЛИЦА VII TABLE

Утицај количине натријум-хидрогенсулфида на ефикасност деполимеризације дисулфидних полимера добијених из различитих дихалоџенида

Effect of Amount of Sodium Hydrosulfide on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymers Obtained from Different Dihalides

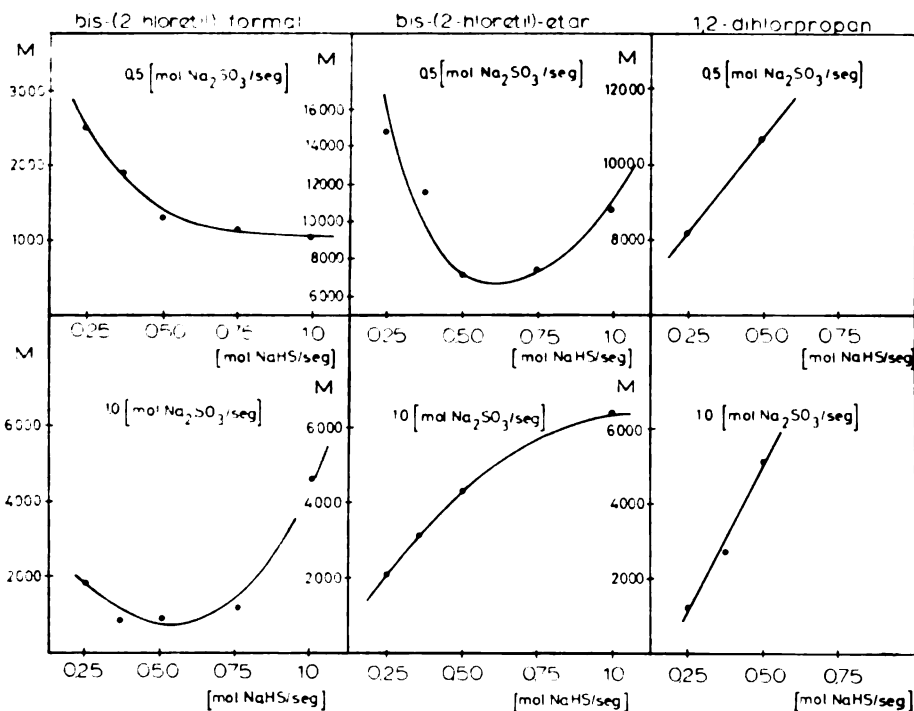
No.	NaHS mol/seg	Na ₂ SO ₃ mol/seg	Производи деполимеризације дисулфидних полимера добијених из:					
			Products of Depolymerization of Disulfide polymers Obtained from:					
			бис(2-хлоретил)- -формал		бис(2-хлоретил)- -етар		1,2-дихлорпропан	
			M	%	M	%	M	%
1	0,25	0,5	2500		14855	58	8117	25
2	0,37	0,5	1900	око	11500	30		
3	0,50	0,5	1300	about	7069	29	10660	25
4	0,75	0,5	1180	60	7300	33		
5	1,00	0,5	1030		10700	41		
6	0,25	1,0	1900		2110	11	1210	15
7	0,33	1,0	925	око	3154	28	2667	20
8	0,50	1,0	925	about	4325	43	5160	25
9	1,00	1,0	4600	60	6390	31		

Код полимера добијених из бис(2-хлоретил)-етера већ при 0,5 мол/сег натријум-сулфита долази до сличних одступања од очекиване промене молекулске тежине. Молекулска тежина полимера опада са повећањем количине

натријум-хидроген-сулфида до 0,5 мол/сек. Даље повећање количине средства за деполимеризацију доводи до пораста молекулске тежине полимера. При 1,0 мол/сек сулфита долази до сталног пораста молекулске тежине полимера са повећањем количине натријум-хидроген-сулфида у целој испитиваној области.

Утицај количине натријум-хидрогенсулфида на ефикасност деполимеризације полимера добијених из бис(2-хлоретил)-формала, бис(2-хлоретил)-етера и 1,2-дихлорпропана

Effect of Amount of Sodium Hydrosulfide on Depolymerization Efficiency of Polymers Obtained from Bis(2-chloroethyl) Formal, Bis(2-chloroethyl) Ether and 1,2-Dichloropropane.



ДИЈАГРАМ I

Молекулске тежине полимера добијених из 1,2-дихлорпропана расту са повећањем количине натријум-хидроген-сулфида присуству обе наведене количине сулфита. Ови резултати су приказани на дијаграму I.

Утицај количине натријум-дитионита и натријум-хидроксида

Испитивање утицаја количине натријум-дитионита на ефикасност реакције деполимеризације полимера добијених из 1,2-дихлорпропана и бис(2-хлоретил)-етера приказано је у таблицама VIII и IX.

На основу података наведених у табlici VIII може се запазити да се при концентрацији натријум-дитионита од 0,4 мол/сек постиже већи степен деполимеризације, а та реакција даје и већи принос.

Подаци у табlici IX (огледи 1 и 2) показују да се дисулфидни полимер добијен из бис(2-хлоретил)-етра теже деполимеризује дитионитом него полимер из 1,2-дихлорпропана (таблица VIII). Покушавајући да побољшамо ефикасност деполимеризације полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра ми смо изменили начин додавања натријум-дитионита и применили поступак

ТАБЛИЦА VIII TABLE

Утицај количине натријум-дитионита на ефикасност деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из 1,2-дихлорпропана на $80 \pm 2^\circ$ за 1 час

Effect of Amount of Sodium Dithionite on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from 1,2-Dichloropropane at $80 \pm 2^\circ\text{C}$ for 1 hour

No.	Na_2SO_4 mol/seg	NaOH mol/mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %
1				
2	0,3	2,5	1260	18
2	0,4	2,5	610	24

ТАБЛИЦА IX TABLE

Утицај количине натријум-дитионита и натријум-хидроксида на ефикасност деполимеризације дисулфидног полимера добијеног из бис(2-хлоретил)-етра на $80 \pm 2^\circ$

Effect of Amount of Sodium Dithionite and Sodium Hydroxide on Depolymerization Efficiency of Disulfide Polymer Obtained from Bis(2-chloroethyl) Ether at $80 \pm 2^\circ\text{C}$

No.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mol/seg	NaOH mol/mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Мол. тежина Mol. weight M	Принос Yield %	Време загревања Time of Heating h
1	0,3	2,5	8048	35	1
2	0,4	2,5	4870	48	1
3	0,25	2,75	2560	54	2
4	0,35	2,75	880	54	2
5	0,50	2,75	605	40	2

који је примењен код деполимеризације полимера добивеног из бис(2-хлоретил)-формала. У овим огледима је суспензији дисулфидног полимера најпре додано 2,75 мола натријум-хидроксида по молу натријум-дитионитра, реакциона смеша загрејана на 60° и тек онда смешти је додано 0,25 до 0,5 мола чврстог $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ по сегменту. После загревања од 2 часа добијени су полимери мање молекулске тежине (огледи 3 — 5). Све ово показује да је деполимеризација дисулфидног полимера из бис(2-хлоретил)-етра спорија, па захтева енергичније услове рада.

SUMMARY

DEPOLYMERIZATION OF DISULFIDE POLYMERS OBTAINED FROM BIS(2-CHLOROETHYL) ETHER AND 1,2-DICHLOROPROPANE

SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ, MILA D. RAPRENOVIĆ, VLADIMIR J. REKALIĆ
and MIRJANA E. TENC-POPOVIĆ*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

The aim of this work was to examine the possibilities of synthesis and depolymerization of the polymers obtained by condensation of 1,2-dichloropropane or bis(2-chloroethyl) ether with sodium tetrasulfide. The synthesis of the tetrasulfide polymer from 1,2-dichloropropane was performed at 75°C in the presence of 0.16 mols of the dispersion agent $[Mg(OH)_2]$ per mol of dihalide. The synthesis of the polymer from bis(2-chloroethyl) ether was carried out on 80° in the presence of 0.1 mol $Mg(OH)_2$ per mol of dihalide. The attempt to perform the synthesis at a higher temperature or with a smaller quantity of the dispersion agent was unsuccessful because the polymer was not obtained in the form of a dispersion, but as a rubber. The tetrasulfide polymers obtained in that way were desulfurized at 80° with the addition of 1.2 mol 50% solution of sodium hydroxide per segment.

The depolymerization of the disulfide polymers was performed in two ways: 1. by means of sodium hydrosulfide and sodium sulfite and 2. by means of sodium dithionite in the presence of sodium hydroxide.

The obtained results show (Tables I and II) that the reaction of the depolymerization of the polymers synthesized from bis(2-chloroethyl) ether is a relatively slow process, slower than the depolymerization of the polymers obtained from bis(2-chloroethyl) formal^{1,2}. In the temperature range from 70–80° it was shown that there were relatively small differences of the molecular weights of the obtained polymers (Tables III and IV), but because of the significant differences of the yields, the temperature of 80° as the optimal one was chosen.

With regard to the amounts of the nucleophilic substances it was found that the lowest molecular weights for both examined polymers are obtained with 0.25 mol of NaHS and 1.0 mol of Na_2SO_3 per segment, but the thus obtained yield is the lowest (Tables V and VI). If the quoted results are compared with those obtained by the depolymerization of the polymers synthesized from bis(2-chloroethyl) formal, it could be noticed that if 0.5 mol of Na_2SO_3 per segment are taken, and if the amount of NaHS is changed from 0.25 to 1.0 mol per segment, the molecular weights of the polymers obtained from bis(2-chloroethyl) formal decrease with the increase of the amount of NaHS. On the contrary, the molecular weights of the polymers obtained from bis(2-chloroethyl) ether decrease with the increase of the amount of NaHS only up to 0.5 mol per segment, while by further increase of the amount of NaHS to 1.0 mol per segment, they increase. The molecular weights of the polymers obtained from 1,2-dichloropropane increase in the examined range with the increase of the amount of NaHS. With larger amounts of Na_2SO_3 (1.0 mol/segment) and if the amount of NaHS from 0.25 to 1.0 mol per segment is changed, the molecular weights of the polymers obtained from bis(2-chloroethyl) ether or 1,2-dichloropropane increase with the increase of the amount of NaHS. (In the case of the polymers obtained from bis(2-chloroethyl) formal the same phenomenon is observed for the amounts of NaHS higher than 0.50 mol per segment, as is shown in Table VII).

Having examined the effects of the quantities of sodium dithionite and sodium hydroxide on the efficiency of the depolymerization process, it was concluded that the optimal quantities are 0.4 mol of $Na_2S_2O_4$ per segment and 2.5 mol of NaOH per mol dithionite both for the polymers obtained from bis 2-chloroethyl ether ($M=4870$; Table IX) and for the polymers obtained from 1,2-dichloropropane ($M=610$; Table VIII).

The depolymerization is more efficient if the dithionite is added instead of sodium hydroxide, directly to the suspension of the disulfide polymer obtained from bis(2-chloroethyl) ether, after the needed hydroxide quantity had been previously added to the suspension (Table IX, experiments 3–5).

The obtained polymers have a very unpleasant smell. The polymers obtained from bis(2-chloroethyl) ether are clear, brownish, and viscous liquids. With the increase of the molecular weights the color is changed from a bright to a dark and their fluidity decreases. The polymers obtained from 1,2-dichloropropane are light green and are neither clear nor liquid, even if their molecular weights were lower than a thousand.

(Received 6 April 1977; revised 30 September 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Radosavljević, M. E. Tenc—Popović, V. Rekalic, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **35**, 397 (1970)
2. V. Rekalic, S. Radovanović, M. Tenc-Popović, *J. Polym. Sci.*, **8**, 3259 (1970)
3. M. B. Berenbaum, Polysulfide Polymers I, Chemistry, in N. G. Gaylord, ed., „*Polyethers*”, Part 3, Interscience, New York 1962.

ОДРЕЂИВАЊЕ КОНСТАНТЕ БРЗИНЕ РЕАКЦИЈЕ ТЕРМИЧКОМ МЕТОДОМ НА СРЕДЊОЈ ТЕМПЕРАТУРИ НЕИЗОТЕРМНОГ ПРОЦЕСА*

СЛАВКО Н. РАШАЈСКИ, МИЛОРАД И. СОКИЋ и ЈОЖЕФ Т. БАЛОГ

Завод за органску хемијску технологију, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 8. априла 1977; ревидирано 7. децембра 1977)

Приказан је поступак за израчунавање константе брзине хемијске реакције, изведене под политропским условима, на средњој температури реакционе смеше. Тиме се повећава интервал дозвољених одступања температуре током процеса од почетне вредности и олакшава примена термичке методе. Поступак је примењен за израчунавање константе брзине сапонификације етилацетата и резултати су упоређени са подацима из литературе. Са израчунатим кинетичким параметрима процес је симулиран помоћу дигиталног рачунара, ради поређења са одговарајућим експериментима. То омогућава уочавање деформација експерименталних кривих које су последице топлотних и других ефеката, чије вредности нису тачно познате или их је немогуће измерити. Симулацијом и анализом низа процеса добијена је зависност ширине интервала дозвољеног одступања температуре током процеса од енергије активације реакције која се испитује.

УВОД

Једна од најпогоднијих метода за испитивање кинетике неповратне хемијске реакције у течной фази је термичка метода; ток реакције се прати мерењем промене температуре реакционе смеше, а коју утичу топлотни ефекат реакције и топлотне особине реактора и реакционе смеше. До сада је приказано више модификација експерименталног и рачуноског поступка, које имају за циљ да елиминирају утицај појава које својим топлотним ефектима могу да наруше пропорционалност брзине реакције и брзине промене енталпије реакционе смеше¹⁻¹⁰.

Основни проблем при израчунавању константе брзине реакције овом методом представља њена велика зависност од температуре. Већина аутора је овај проблем решила сужавањем интервала промене температуре током процеса на око $0,1^\circ$ или мање⁵⁻⁸ и израчунавањем константе брзине на почетној температури реакционе смеше.

Сложеност апаратуре и поступка, што захтева овакав начин рада, знатно смањују предности термичке методе у погледу брзине и једноставности примене.

У овом раду је изложен поступак за израчунавање константе брзине на средњој, уместо на почетној температури реакционе смеше, чиме се про-

* Саопштено на II Југословенском конгресу за индустријску хемију Скопје, 1—4. 6. 1976. г.

ширује интервал дозвољене промене температуре током процеса. На тај начин се коришћењем просте и јефтине апаратуре добијају довољно тачни резултати. При томе је занемарена промена енталпије реакције и топлотног капацитета реакционе смеше током неизотермног процеса, као и топлота мешања реактаната.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Апаратура и експериментални поступак при одређивању константе брзине хомогене сапонификације етилацетата одговарали су опису који су дали Baumgartner и Duhaut¹. (Највећа промена температуре у наведеном раду је била 1,0°). Сапонификација пречишћеног етилацетата је извођена раствором натријум хидроксида у смеси етанола и воде (4 вол. : 1 вол.). Почетне концентрације оба реактанта у реакционој смеси, у свим експериментима су биле приближно 1 mol/l.

На слици 1 су приказане карактеристичне криве промене температуре реакционе смеше током ове егзотермне реакције (крива а) и при хлађењу накондато загрејане смеше после завршене реакције (крива б). Ни у једном експерименту није забележено снижење температуре у почетку реакције, које проузрокује негативни топлотни ефекат мешања етилацетата са смешом воде и алкохола. Овај поремећај (који се спомиње у литератури), није дошао до изражаја, због релативно велике почетне брзине реакције, тј. велике брзине издвајања топлоте.

Изведено је 11 експеримената у којима су почетне температуре реакционе смеше биле у границама 18—40°, а одговарајућа максимална повишења температуре током реакције су износила од 2,2 до 4,2°.

Грешка при мерењу температуре је била у границама $\pm 0,01^\circ$. Грешке које могу настати при израчунавању константе брзине реакције помоћу података добијених овим експериментима потичу од: а) занемаривања промена топлотног капацитета реакционе смеше услед промене температуре и састава, б) занемаривања промене енталпије реакције услед промене температуре, с) немогућности тренутног мешања реактаната д) немерљивости топлотног ефекта мешања реактаната и е) грешке при мерењу температуре.

ИЗРАЧУНАВАЊЕ КОНСТАНТЕ БРЗИНЕ РЕАКЦИЈЕ

Биланс енергије реакционе смеше, у којој етилацетат (А) реагује под политропским условима је:

$$(-\Delta \bar{H}_A) n_{A0} dX_A = kF_r(T - T_0) dt = m \bar{c}_p dT \quad (1)$$

Интегрисањем једначине (1) у границама од

$$(t=0; X_A=0; T_0) \text{ до } (t; X_A, T) \text{ и од:} \quad (2a)$$

$$(t=0; X_A=0; T_0) \text{ до } (t=\infty; X_A=1; T=T_f=T_0) \quad (2b)$$

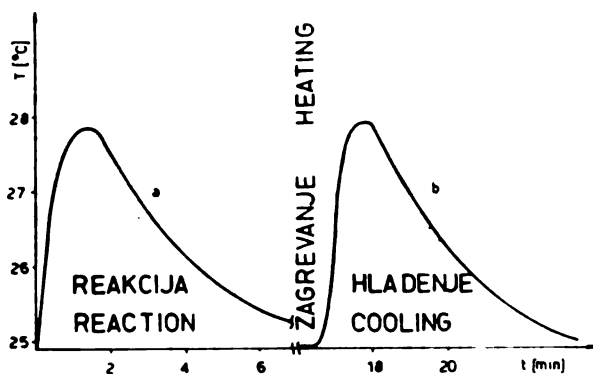
и поређењем добијених једначина, добија се степен реаговања етилацетата:

$$X_A = \frac{\int_0^t (T - T_0) dt + \frac{1}{G} (T - T_0)}{\int_0^{\infty} (T - T_0) dt} = \frac{\int_0^t (T - T_0) dt + \frac{1}{G} (T - T_0)}{P} \quad (3)$$

где је: $G = kF_r / m \bar{c}_p$.

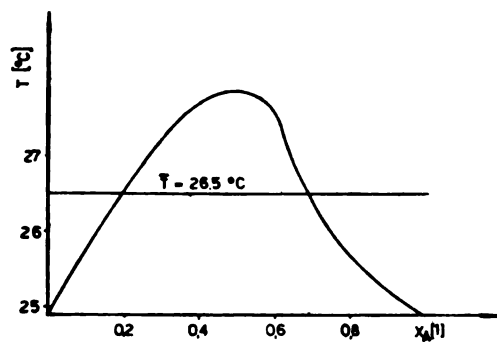
Вредности интеграла у једначини (3) се добијају израчунавањем одговарајућих површина испод криве (а), а константа G помоћу криве (b) (обе на слици 1), и одговарајућег биланса енергије:

$$kF_r(T-T_0)dt + m\bar{c}_p dT \tag{5}$$



Слика 1 Figure
Промена температуре реакционе смеше током реакције (а) и хлађења (b). Оглед бр. 1.

The temperature change of reaction mixture during reaction (a) and cooling (b). Experiment № 1.



Слика 2 Figure
Зависност температуре од степена пре овања. Оглед бр. 1

The dependence of temperature on conversion. Experiment № 1.

Интегрисањем једначине (5) у границама од $[t'; (T-T_0)']$ до $[t; (T-T_0)]$, добија се једначина за израчунавање G , термичке карактеристике реактора и реакционе смеше.

$$\ln \frac{T-T_0}{(T-T_0)'} = -G(t-t_i) \tag{6}$$

Константна брзина реакције се израчунава методом најмањих квадрата, уз коришћење израчунатих вредности X_A (једн. 3) и интеграл не једначине брзине реаговања етилацетата (неповратна реакција другог реда):

$$\frac{X_A}{1-X_A} = kC_{A0}t \quad (7)$$

ИЗРАЧУНАВАЊЕ СРЕДЊЕ ТЕМПЕРАТУРЕ РЕАКЦИОНЕ СМЕШЕ

Узимајући у обзир да се при изложеном начину извођења огледа температура реакционе смеше мења у релативно широком распону ($2,2-4,2^{\circ}$), неопходно је да се израчуна одговарајућа средња температура реакционе смеше.

Испитане су две могућности:

1. Средња температура може да се израчуна помоћу једначине:

$$\bar{T} = T_0 + \Delta\bar{T} = T_0 + \frac{1}{t_f - t_0} \int_{t_0}^{t_f} \Delta T(t) dt \quad (8)$$

при чему се користи крива (а) на слици 1.

Недостатак оваквог начина израчунавања \bar{T} је мање или више произвољан избор t_f , јер се крива (а) асимптотски приближава апсциси. Утицај избора t_f на израчунату вредност \bar{T} је веома велики, због значаја који се на тај начин придаје малим вредностима ΔT при крају реакције. Да би се овај утицај испитао, израчунате су и упоређене средње вредности температуре у случајевима када је критеријум за избор t_f био степен реаговања: 0,85, 0,90, 0,95 и 0,99.

2. Друга могућност за израчунавање средње температуре је једначина:

$$\bar{T} = T_0 + \Delta\bar{T} = T_0 + \frac{1}{X_{Af} - X_{A0}} \int_{X_{A0}}^{X_{Af}} \Delta T(X_A) dX_A = T_0 + \int_0^1 \Delta T(X_A) dX_A \quad (9)$$

за чије је коришћење потребно да се помоћу криве (а) (сл. 1) и једначине (3), температура реакционе смеше прикаже као функција степена реаговања (сл. 2).

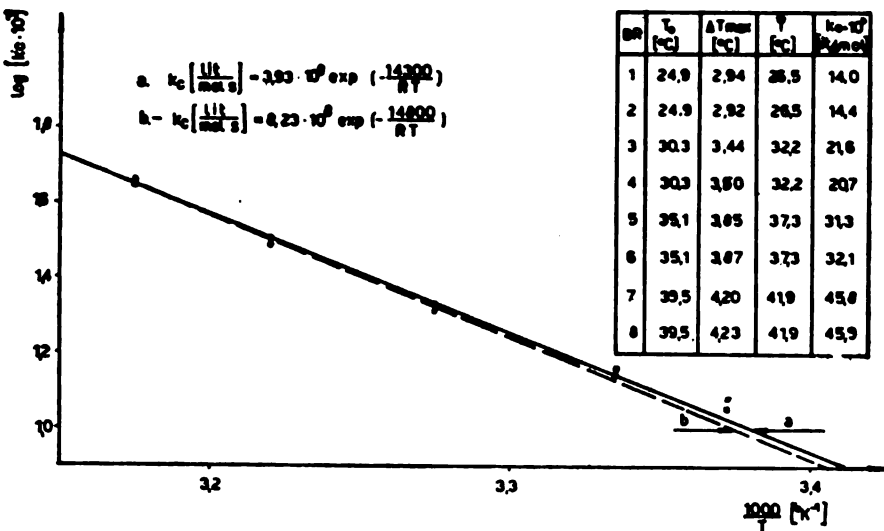
Значај који се придаје појединим вредностима ΔT током огледа при оваквом израчунавању \bar{T} , је сразмеран одговарајућем уделу прореаговале количине реактанта, због чега \bar{T} може да се сматра температуром еквивалентног изотермног процеса.

За израчунавање површина испод кривих на сликама 1 и 2 коришћена је метода трапеза, при чему је корак на апсциси био 0,2 мин (слика 1) односно 0,5 (слика 2).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати огледа су приказани и упоређени са подацима Baumgartner-a и Duhaut-a¹, на слици 3. Приказане средње вредности температуре израчунате су помоћу једначине (9). Резултати огледа у којима је средња температура реакционе смеше била 26,5, 32,2, 37,3 и 41,9° одступају од раније објављених података у границама до 5%.

Резултати експеримената са средњом температуром смеше 19,1° и 23,4° (означени звездицама) нису коришћени при дефинисању Arrhenius-ове једначине, због појаве кристала натријум ацетата у смеси и на зидовима реактора, јер образовање чврсте фазе и њено таложење на зидовима, утичу на енталпију и топлотне карактеристике реакционог система.



Слика 3 Figure

Зависност константе брзине сапонификације етилацетата од температуре; (а) — овај рад (b) — Baumgartner и Duhaut¹

Temperature dependence of the rate constant of ethyl acetate saponification; (a) this work; (b) Baumgartner and Duhaut¹

Вредности средње температуре, израчунате помоћу једначине (8) приказане су у табlici I, као илустрација величине утицаја избора t_f на резултат.

Утицај грешке при мерењу температуре испитан је на резултатима огледа I, јер њима, узимајући у обзир распон мерених температура, одговара највећа грешка у процентима (таблица II).

При израчунавању интервала грешке за енергију активације, претпостављено је да су грешке при израчунавању осталих вредности константе збрине у интервалу датом у табlici II.

Добијени резултати показују да енергија активације може да се израчуна са задовољавајућом тачношћу и у случају када се температура реакцион

ТАБЛИЦА I TABLE

Средње шемпературе процеса израчунаће помоћу једначине 8.

The average temperatures of the processes calculated by Eq. 8

Бр. No.	T (°C)			
	t_{f1} ($X_{Af}=0,85$)	t_{f2} ($X_{Af}=0,90$)	t_{f3} ($X_{Af}=0,95$)	t_{f4} ($X_{Af}=0,99$)
1 и 2	26,2	26,0	25,5	24,9
3 и 4	32,4	31,7	31,0	30,3
5 и 6	37,7	37,1	36,0	35,1
7 и 8	42,6	42,0	39,5	39,5
E (cal/mol)	13 500	13 750	14 400	15 000

ТАБЛИЦА II TABLE

Утицај грешке при мерењу шемпературе на тачност резултата

The influence of the error in measuring of a temperature on the precision of the obtained results

Параметар Parameter	Интервал грешке The error interval
T (°C)	±0,01
P (K s)	774 ± 4,2
G · 10 ⁴ (l/s)	134 ± 0,6
X _A (l)	од ±0,0005 до ±0,004
k · 10 ⁸ (lit/mol)	14,0 ± 0,01
E (cal/mol)	14 300 ± 30

смеше мери термопаром или термистором, баждареним помоћу обичног лабораторијског термометра са поделом од 0,1 (°C).

Израчунати параметри константе брзине су увршћени у једначине биланса масе и енергије, ради симулације процеса и поређења са експерименталним кривама промене температуре реакционе смеше у току огледа:

$$\frac{dC_A}{dt} + 3,93 \cdot 10^8 \exp(-14\,300/RT) C_A^2 = \frac{dC_A}{dt} + \exp(K_2 - 14\,300/RT) C_A^2 = 0$$

$$K_2 = 19,789 \quad (10)$$

$$\frac{dT}{dt} + G(T - T_0) - \frac{(-\Delta \bar{H}_A)V}{m c_p} \cdot 3,93 \cdot 10^8 \exp(-14\,300/RT) C_A^2 = 0 \quad (11)$$

Енталпија реакције није позната и елиминише се из једначине (11) помоћу једначине (1) интегрисане у границама (2b):

$$-\Delta \bar{H}_A = \frac{kF_r}{n_{A0}} \int_0^\infty (T - T_0) dt = \frac{kF_r P}{n_{A0}} \quad (12)$$

Једначина (11) постаје:

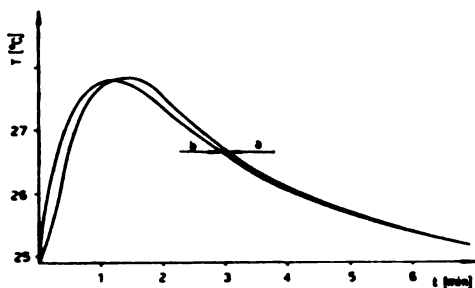
$$\frac{dT}{dt} + G(T - T_0) - \frac{GP}{C_{A0}} 3,93 \cdot 10^8 \exp(-14\,300/RT) C_A^2 =$$

$$= \frac{dT}{dt} + G(T - T_0) - \exp(K_1 - 14\,300/RT) C_A = 0 \quad (11a)$$

$$G(1/s) = 1,34 \cdot 10^{-2}; K_1 = 22,212.$$

Симултаним решавањем једначина (10) и (11a) (нумеричком методом Runge-Kutta, на дигиталном рачунару) добијене су промене температуре реакционе смеше и концентрације (степен реаговања) етилацетата током појединих процеса и упоређене са одговарајућим експерименталним вредностима. На слици 4 је као пример, приказана крива промене температуре добијене експерименталним и рачунским путем за експеримент у коме је средња температура реакционе смеше била 26,5°.

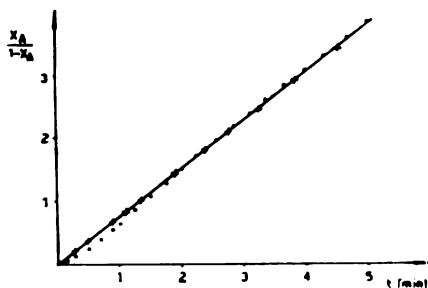
Карактеристичне деформације почетног дела експерименталне криве које су уочене и при поређењу осталих резултата, су последице неидеалног мешања на почетку процеса, због чега се састав реакционе смеше не уједначи тренутно, и негативног топлотног ефекта, који смањују брзину промене температуре.



Слика 4 Figure

Промена температуре током огледа бр. 1; (a)-експериментална крива; (b)-крива добијена симулацијом.

The temperature change during reaction. Experiment № 1; (a)-experimental curve; (b)-simulated curve



Слика 5 Figure

Степен реаговања етилацетата током огледа бр. 1; (●)-експерименталне вредности; (+)-вредности добијене симулацијом.

Conversion of ethylacetate during experiment № 1; (●)-experimental values; (+)-simulated values.

Највеће разлике у положају максимума између експерименталних и одговарајућих рачунских кривих износе 0,09° и 19 секунди.

Израчунате вредности степена реаговања, које одговарају почетном делу експерименталне криве су због поменутих деформација нешто мање од очекиваних (слика 5).

TABLICA III TABLE

Parametri korišćeni pri simulaciji procesa i dobijeni rezultati
Parameters used in simulation and the obtained results

Br. No.	E (cal/mol)	K ₁	K ₂	T ₀ (K)	Δt (s)	ΔT _{max} (°C)	T̄ (K)	k · 10 ² (lit/mole)	K _{rač.} E _{calc.} (cal/mol)	$\frac{K-R}{E} \cdot 100$	$\frac{K-R_{rač.}}{E} \cdot 100$
9	5000	7,029	4,606	298,0	12	3,62	299,88	2,263			
10	5000	7,029	4,606	305,0	12	3,93	307,31	2,778	4960		0,80
11	5000	7,029	4,606	313,0	12	4,24	315,72	3,442			
12	5000	7,722	4,606	298,0	12	7,51	301,95	2,403			
13	5000	7,722	4,606	305,0	12	8,12	309,97	2,977	4880		2,40
14	5000	7,722	4,606	313,0	12	8,76	317,64	3,597			
15	5000	8,127	4,606	298,0	12	11,72	304,20	2,552			
16	5000	8,127	4,606	305,0	12	12,65	312,02	3,103	4760		4,80
17	5000	8,127	4,606	313,0	12	13,60	321,10	3,862			
18	5000	8,606	4,606	298,0	12	20,37	309,15	2,843			
19	5000	8,606	4,606	305,0	12	21,82	315,43	3,329	4370		12,6
20	5000	8,606	4,606	313,0	12	23,26	326,20	4,120			
21	10000	15,329	12,906	298,0	12	3,54	300,04	2,088			
22	10000	15,329	12,906	305,0	6	4,15	307,81	3,168	9890		1,10
23	10000	15,329	12,906	313,0	6	4,80	315,77	4,773			
24	10000	16,022	12,906	298,0	12	7,64	302,40	2,365			
25	10000	16,022	12,906	305,0	6	8,94	310,05	3,522	9620		3,80
26	10000	16,022	12,906	313,0	6	10,24	319,37	5,545			
27	10000	16,427	12,906	298,0	12	12,39	304,53	2,672			
28	10000	16,427	12,906	305,0	6	14,43	312,68	3,978	9230		7,70
29	10000	16,427	12,906	313,0	6	16,57	323,15	6,455			
30	14300	22,436	19,791	298,0	12	3,95	300,05	1,422			
31	14300	22,436	19,791	305,0	12	5,04	307,21	2,472	13800		3,50
32	14300	22,436	19,791	313,0	6	6,28	317,53	5,187			
33	14300	22,619	19,791	298,0	12	4,87	300,69	1,527			
34	14300	22,619	19,791	305,0	12	6,11	308,22	2,678	13400		6,30
35	14300	22,619	19,791	313,0	6	7,75	317,37	4,965			
36	20000	31,416	29,416	298,0	12	1,99	299,31	1,492			
37	20000	31,416	29,416	305,0	6	2,80	306,88	3,403	19600		2,00
38	20000	31,416	29,416	313,0	3	3,70	315,70	8,277			
39	20000	31,606	29,416	298,0	12	2,46	299,56	1,563			
40	20000	31,606	29,416	305,0	6	3,45	307,21	3,458	19260		3,75
41	20000	31,606	29,416	313,0	3	4,55	316,32	8,687			
42	25000	38,906	37,858	298,0	12	0,73	298,48	1,387			
43	25000	38,906	37,858	305,0	6	1,10	305,74	3,688	24800		0,80
44	25000	38,906	37,858	313,0	3	1,70	314,20	11,14			
45	25000	39,406	37,858	298,0	12	1,24	298,75	1,445			
46	25000	39,406	37,858	305,0	6	1,87	306,18	3,862	24500		2,10
47	25000	39,406	37,858	313,0	3	2,73	314,82	1,188			
48	25000	39,906	37,858	298,0	12	2,15	299,58	1,633			
49	25000	39,906	37,858	305,0	6	3,23	306,95	4,215	23600		5,60
50	25000	39,906	37,858	313,0	3	4,60	316,12	13,09			

У периоду после достигнутог максимума, температура реакционе смеше је виша од температуре симулираног процеса, због чега су одговарајуће вредности степена реаговања нешто веће од очекиваних. При израчунавању константе брзине наведена одступања се компензују.

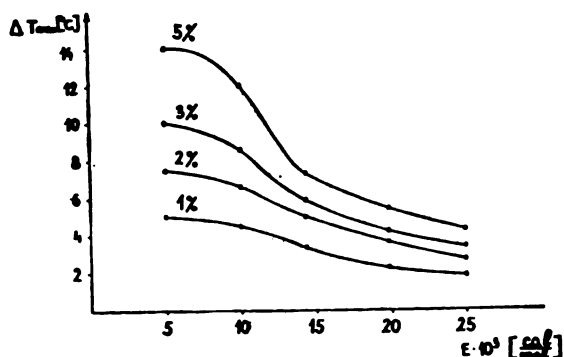
Криве добијене симулацијом процеса омогућавају да се утврди тачност нумеричког интегрисања при израчунавању константе брзине. Применом раније описаног поступка, утврђено је да површине испод кривих добијених симулацијом, одступају од одговарајућих експерименталних вредности, највише 0,8%, док су одговарајућа одступања вредности константе брзине у границама до 0,3%.

Добро слагање резултата добијених обрадом експерименталних и кривих симулације омогућава испитивање интервала дозвољених вредности ΔT у зависности од енергије активације реакције која се испитује.

Раније наведеном методом симулирано је 50 процеса, чије су енергије активације биле у опсегу од 5 000 до 25 000 cal/mol.

Вредност параметра K_1 у јед. 10 је подешавана тако да израчунате вредности константе брзине буду реда величине 10^{-2} lit/mol.

Варирањем параметра K_1 у једначини (11a), мењане су топлотне карактеристике система, односно интервал промене температуре током симулираног процеса. Сем тога, сваки процес је симулиран са почетним температурама 298, 305 и 313 К. Вредности константе брзине, израчунате помоћу једначина 3, 6 и 7 и средње температуре процеса (једн. 9), коришћене су за израчунавање енергије активације. Поређење израчунатих вредности E са вредностима коришћеним при симулацији показује зависност грешке термичке методе од интервала промене температуре током процеса. Добијени резултати су приказани у табlici III.



Слика 6 Figure

Зависност интервала дозвољених вредности ΔT од енергије активације и грешке при њеном одређивању.

The dependence of permitted values of ΔT on the energy of activation and the error of its estimation.

Проширење интервала промене температуре током процеса доводи до повећања грешке при израчунавању k и E , јер зависност $\frac{X_A}{1-X_A} \propto t$ (јед. 7) зна-

тно одступа од праволинијске због чега се методом најмањих квадрата не добијају ни приближно средње вредности константе брзине. На слици 6 су приказане дозвољене вредности ΔT при примени термичке методе у зависности од енергије активације и жељене тачности.

При коначном избору дозвољених вредности ΔT за конкретну хемијску реакцију, треба узети у обзир и утицај промене температуре на топлотне карактеристике система, и уколико је потребно, узети интервал дозвољених вредности ΔT , добијен помоћу дијаграма на слици 6.

Грешка при израчунавању енергије активације, помоћу података добијених експерименталним путем, увећава се уколико у интервалу дозвољених вредности ΔT , према дијаграму на слици 6, није занемарљив утицај промене температуре на енталпију реакције и топлотне карактеристике система. Због ога, коначан избор дозвољених вредности ΔT зависи и од резултата експеримената хлађења смеше (крива b, слика 1) који показује у ком се интервалу температуре вредност G (јед. 6) не мења.

СПИСАК ОЗНАКА – NOTATION

C_A (mol/lit)	– концентрација компоненте A
\bar{c}_p (cal/g K)	– concentration of component A – средњи топлотни капацитет реакционе смеше
F_r (cm ²)	– average heat capacity of reaction mixture – површина реактора кроз коју пролази топлота
$\Delta \bar{H}_A$ (cal/mol)	– heat-transfer area – средња вредност енталпије реакције
k (cal/cm ² s K)	– average heat of reaction – коефицијент пролаза топлоте
k_c (lit/mol)	– over-all heat transfer coefficient – константа брзине реакције
m (g)	– gate constant – маса реакционе смеше
n_A (mol)	– mass of reaction mixture – број молова компоненте A
P (K s)	– number of mols of component A – површина испод криве промене температуре
T (K)	– area beneath the temperature-change curve – температура
t (s)	– temperature – време
V (lit)	– time – запремина реакционе смеше
X_A (l)	– reaction mixture volume – степен реаговања компоненте A
Индекси	– conversion of component A
f	Subscripts – почетне вредности – initial values – крајње вредности – final values

S U M M A R Y

ESTIMATION OF THE REACTION RATE CONSTANT AT AN AVERAGE TEMPERATURE OF AN NON-ISOTHERMAL PROCESS BY A THERMAL METHOD

SLAVKO N. RAŠAJSKI, MILORAD I. SOKIĆ and JOŽEF T. BALOG

Department of Organic Chemical Technology, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade

A procedure is presented which facilitates the use of a thermal method for rate constant estimation of a homogeneous, liquid phase reaction, taking place in a batch reactor. The rate constant is estimated at the average temperature of a nonisothermal process. Thereby, the enlarged permitted temperature change during the process enables the use of simple experimental apparatus and procedure. The kinetics of saponification of ethyl acetate is investigated, and the results are in good agreement with literature data. The obtained kinetic parameters are used in simulation of the process on a digital computer. The comparison of experimental and simulated curves shows the characteristic deformations of the former due to thermal and other effects. By simulation and analysis of a number of processes, the dependence of the interval of permitted temperature deviations during the process on the activation energy of the reaction was obtained.

(Received 8 April 1977; revised 7 December 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Baumgartner, P. Duhaut, *Bull. Soc. Chim. France*, 1187 (1960)
2. F. Becker, F. Spalink, *Z. phys. Chem.*, **28**, 1 (1960)
3. R. P. Bell, M. H. Rand, K. M. A. Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1093 (1956)
4. H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 41 (1957)
5. W. R. Dammers, W. Frankvoort, M. Tels, *Thermochim. Acta*, **3**, 133 (1971)
6. W. Frankvoort, W. R. Dammers, *Ibid.*, **11**, 5 (1975)
7. C. H. Lueck, L. F. Beste, H. K. Hall Jr., *J. Phys. Chem.*, **67**, 972 (1963)
8. T. Meites, L. Meites, J. N. Jaitly, *Ibid.*, **73**, 3801 (1969)
9. N. H. Ray, *J. Chem. Soc.*, 4023 (1960)
10. Б. Г. Рабовский, В. М. Коган, А. А. Фурман, *Ж. физ. хим.*, **38**, 2895 (1964)

PHASE CHANGES DURING HYDROGEN REDUCTION OF CATALYSTS FOR CARBON MONOXIDE CONVERSION.

II. LOW-TEMPERATURE ZINC-COPPER-ALUMINIUM CATALYSTS

ŽARKO D. JOVANOVIĆ

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Studentski trg 16,
YU-11000 Belgrade,*

PAULA S. PUTANOV

Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000, Novi Sad,

RAJNA M. HERAK and MILISAV ČURIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 26 September 1977; revised 25 November 1977)

In order to explain the changes occurring in low-temperature carbon monoxide conversion catalysts structure during the reduction and use, high-temperature X-ray analysis has been carried out in unused catalysts submitted to the reduction by hydrogen at 20, 225, 300, 400 and 450°C. Phase composition of catalyst samples taken from the bottom, middle and the top of an industrial reactor have been observed in air at room temperature. The results of the investigation prove that the active components are elemental copper and the crystalline zinc oxide, formed up to 225°. The catalyst stability at high temperature is caused by the presence of an aluminium oxide phase. During the deactivation of the catalyst the mentioned components gradually disappear, while a spinel phase formation takes place.

INTRODUCTION

The literature provides various explanations on active forms of catalysts for carbon monoxide conversion, which is the result of various compositions of the tested catalysts and the investigations being carried out under various experimental conditions. Several authors have shown that elemental copper is an active component of these catalysts¹⁻³. Our previous investigations have shown that also the presence of a well formed zinc oxide crystal structure is necessary for the high activity^{4,5}. Formation of zinc chromate or zinc aluminate spinels in the catalysts which contain chromium or aluminium as promoters contributes to the thermal stability⁶⁻⁹. The conditions of the formation of different forms of spinels and aluminates are not completely known, neither their influence on the total state of the system.

For the purpose of further investigation of active phases and a more detailed study of the changes occurring in the catalysts structure under hydrogen reduction conditions and process use, X-ray analyses of two types of low-temperature carbon monoxide conversion catalysts have been carried out. Comparison between the various types of unused catalysts of similar chemical composition as well as between the samples of unused and partly deactivated catalysts of a same type has been made.

EXPERIMENTAL

The reduction process of unused catalysts of commercial production, marked C and D respectively has been followed by means of a MRC model high temperature X-ray chamber provided with Pt-Rh alloy heater at the temperature of 20, 225, 300, 400 and 450°C in hydrogen. The phase composition of catalyst samples taken out of various layers of an industrial reactor has been investigated by X-ray diffraction¹⁰ in air at 20°C. The catalyst activity has been determined in the laboratory integral reactor apparatus for activity determination built at ICHTM, Department of Catalysis¹¹.

RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained by investigation of the catalyst C are shown in Figure 1. The initial phases of this catalyst were zinc oxide, copper oxide, boehmite and hydrargillite (X-ray diagrams at 20°C). Considerable presence of hydrated aluminium oxide phase was noticed. Zinc oxide and copper oxide lines were not distinct sufficiently. In hydrogen at 225° reduction of copper oxide into elemental copper occurred; hydrargillite presence was considerably reduced and mainly boehmite phase remained; zinc oxide phase was not changed. At higher temperatures (300, 400 and 450°) aluminium oxide lost crystal properties and changed

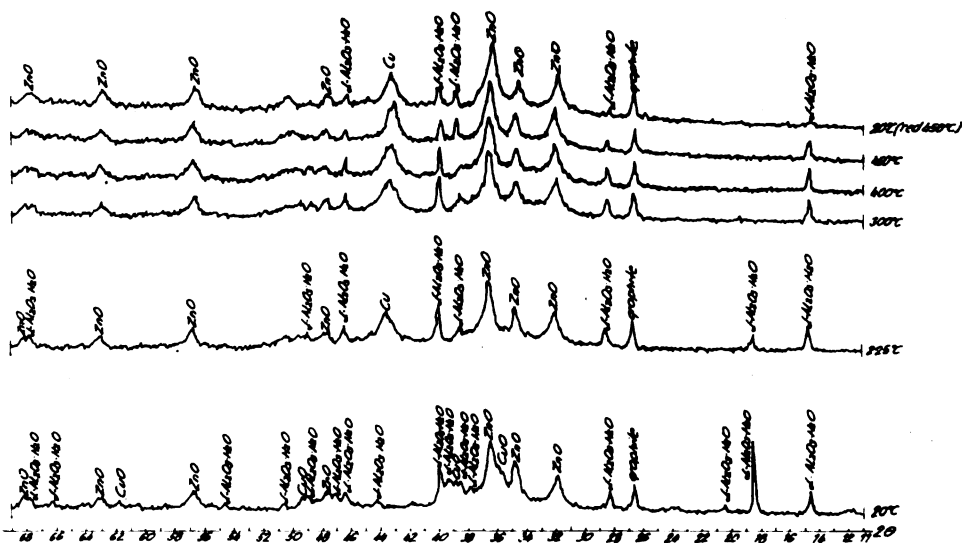


Fig. 1. X-ray diagrams of low-temperature catalyst C taken in hydrogen at different temperatures.

into amorphous state, while in the phases of zinc oxide and elemental copper, more prominent changes were not observed. On the X-ray diagram of the catalyst which upon the reduction at 450° was cooled up to 20°, no changes as compared to the X-ray diagram taken at 450° were observed.

From Figure 1 one can conclude that the catalyst C does not possess the properties characteristic for this kind of catalysts, high crystallinity of zinc oxide and elemental copper phases. Insufficiently developed structure of catalyst C is in accordance with the results of our previous investigations; in laboratory integral

reactor¹¹ the catalyst C has been characterized by a narrow working temperature range and high sensitivity at the exposure, under reaction gas conditions, to temperatures above 300°.

The results of X-ray analysis of the catalyst D performed under the same conditions as were those used for catalyst C, are shown in Figure 2. Also with this catalyst the initial components were zinc oxide, copper oxide and hydrated aluminium oxide; crystal phase of hydrated aluminium oxide, only as the boehmite phase, was present in smaller extent, while at 20° the zinc oxide and copper oxide phases crystallinity, as compared to the previous catalyst C, was more distinct.

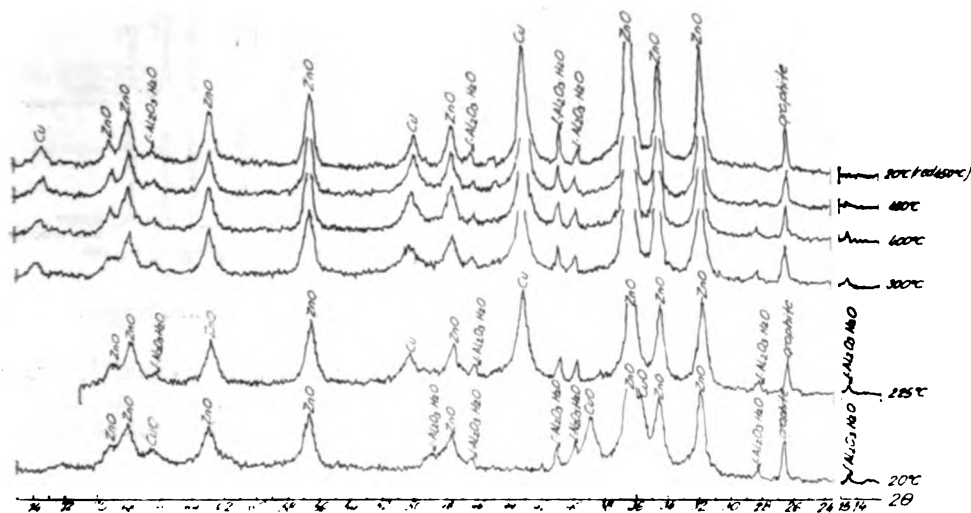


Fig. 2. X-ray diagrams of low-temperature catalyst D taken in hydrogen at different temperatures

In hydrogen, at 225°, very distinct lines showed copper oxide into elemental copper reduction. The X-ray diagram showed a greater zinc oxide phase crystallinity, while in boehmite considerable changes were not observed. At higher temperatures (300, 400 and 450°) elemental copper and zinc oxide crystallinity was observed. Certain boehmite lines disappeared, but more slowly than with the previous catalyst C.

In accordance with these results are also our investigations on catalyst D activity and thermal stability under laboratory conditions which showed that this catalyst was thermally stable and possessed a wider temperature range of maximal activity¹¹.

Figure 3 shows the results of the investigation of catalyst D samples partly deactivated during 18 months of industrial use, taken from the top, middle and the bottom of the reactor.

In all the samples the presence of zinc aluminate spinel phase (ZnAl_2O_4) prevailed; its quantity increased in the samples taken from the bottom to the top of the reactor. In „bottom” and „middle” samples of catalyst D both zinc oxide and boehmite phases were still present; copper was present in the form of copper oxide; also a weak characteristic line of elemental copper was present. However, in samples taken from the top of the industrial reactor the characteristic zinc oxide

lines were not observed, the presence of zinc with aluminium spinel phase prevailed, and the presence of elemental copper was not noticed. In all phase of „top” samples disturbances in the d value were observed.

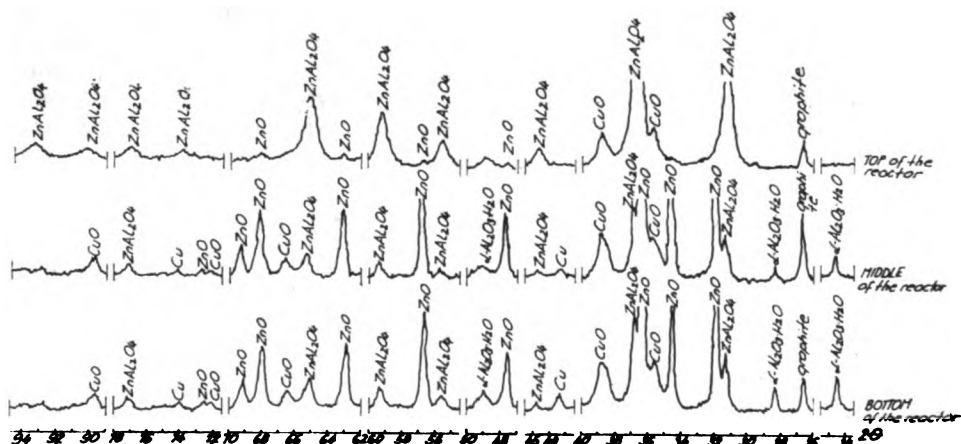


Fig. 3. X-ray analysis of catalyst D samples taken from the industrial reactor.

The absence of elemental copper and the appearance of copper(II) oxide in these samples could be explained by the recrystallization during the use and by the oxidation of elemental copper into copper(II) oxide in air, during the procedure by which the catalyst was taken out of the industrial reactor.

The comparison of the activity of partly deactivated catalyst D samples exposed in Table I shows that the activity, measured in a laboratory reactor, decreases in bottom-middle-top direction, which is in accordance with the zinc aluminate spinel quantity determined by means of X-ray analysis, as well as with the conditions of spinel formation in various reactor parts.

TABLE I

Activity of low-temperature catalyst D samples taken from various industrial reactor layers.

Catalyst D sample	Conversion, in %
„top”	71.45
„middle”	80.58
„bottom”	89.52

The performed investigation proves that the activity of low-temperature catalysts for carbon monoxide conversion depends on a well-formed crystal phase of elemental copper and zinc oxide¹⁻⁵, and that their temperature stability is conditioned by the presence of hydrated aluminium oxide forms, stable at high temperature.

The comparison of the unused and partly deactivated samples of the same type of catalyst shows that during the use of the catalysts in an industrial process, a spinel phase, which is not observed during the hydrogen reduction of unused

catalysts is formed, while the phases to which activity and thermal stability of a catalyst are contributed as elemental copper, well-formed crystal zinc oxide and hydrated aluminium oxide, disappear gradually, and the intensity of the changes evaluation of the catalyst can be made.

ИЗВОД

ПРОМЕНЕ ФАЗНОГ САСТАВА КАТАЛИЗАТОРА ЗА КОНВЕРЗИЈУ
УГЉЕНМОНОКСИДА У УСЛОВИМА РЕДУКЦИЈЕ ВОДОНИКОМ

II. НИСКОТЕМПЕРАТУРНИ ЦИНК-БАКАР-АЛУМИНИЈУМСКИ КАТАЛИЗАТОРИ

ЖАРКО Д. ЈОВАНОВИЋ

*Одељење за каталитизу, Институт за хемију, технологију и металургију, Сигуретински врт 16,
11000 Београд,*

ПАУЛА С. ПУТАНОВ

Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад

РАЈНА М. ХЕРАК и МИЛИСАВ М. ЧУРИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522, 11001 Београд

У циљу упознавања промена које се одигравају у структури катализатора за ниско-температурну конверзију угљенмонооксида током редукције и дужег рада, извршена је високотемпературна рендгенографска анализа. Фазне промене код некористићених катализатора праћене су у условима редукције водоником на 20, 225, 300, 400 и 450 °, а састав фаза код узорака катализатора извађених са дна, средине и врха индустријског реактора добијени су на собној температури и у атмосфери ваздуха. Резултати испитивања указују да су активне компоненте елементаран бакар и кристална структура цинкооксида формиране до 225 °. Стабилност катализатора на вишим температурама условљена је присуством фазе оксида алуминијума. Спинелна структура представља неактивну фазу нискотемпературних катализатора за конверзију угљенмонооксида.

(Примљено 26. септембра 1977; ревидирано 25. новембра 1977)

REFERENCES

1. T. M. Yur'eva, G. K. Boreakov, V. Sh. Gruver, *Kinet. katal.*, **10**, 294 (1969)
2. G. K. Boreakov, *Ibid.*, **11**, 374 (1970)
3. H. Uchida, H. Isogai, M. Oba, T. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 479 (1968)
4. P. Putanov, Ž. Jovanović, R. Herak, *Hem. ind. Beograd*, **27**, 3, 117 (1973)
5. P. Putanov, Ž. Jovanović, R. Herak, *Rev. Roum. Chim.*, **18**, 569 (1973)
6. F. P. Ivanovski, G. E. Braude, T. A. Semenova, *Probl. kinet. i kat.*, **10**, 90 (1960)
7. T. A. Semenova, M. I. Markina, B. G. Lyudkovskaya, B. I. Steinberg, L. I. Kozlov, I. F. Hitrova, „*Metody issledovaniya katalizatorov i kataliticheskikh reaktsii*“, Tom II, 346, Novosibirsk 1965.
8. J. Eskard, I. Mantin, R. Sibut-Pinote, *Bull. Soc. Chim. France*, 3404 (1970)
9. P. W. Young, C. B. Clark, *Chem. Eng. Progr.*, **69**, 5, 69 (1973)
10. Ž. Jovanović, B. Aleksić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 107 (1976)
11. Ž. Jovanović, M. Stefanović, *Hem. ind. Beograd*, **27**, 6, 231 (1973).

STRUCTURE OF INFRARED ν_2 BANDS OF HDS AND HTS*

ŠĆEPAN S. MILJANIĆ, VLADIMIR LJ. MIJOMANOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001, Belgrade

and

SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculty of Science, Belgrade University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 17 November 1977)

The infrared absorption spectrum of gaseous HDS was recorded in the region of its ν_2 band and compared with a calculated spectrum. The band origin was determined as $1031 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. The satisfactory agreement between the two spectra allowed a calculation of the unknown spectrum of HTS. Possibilities are discussed of an absorption of CO_2 -laser emission radiation by HTS contained in an excess of H_2S .

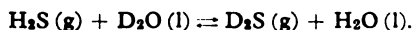
INTRODUCTION

The infrared absorption spectrum of HTS molecules is not known. In order to record it, a quite impractical tritium activity should be employed, of the order of 100 curies. The aim of the present investigation was to calculate the position and the structure of its ν_2 band (bending vibration), since an estimate of its isotopic shift indicates that it should appear in the same spectral region as the emission of a carbon dioxide gas laser. The calculation was first done for HDS, whose spectrum could be recorded and compared with the calculated one.

EXPERIMENTAL

Hydrogen sulphide was generated from freshly synthesized pure ferrous sulphide and hydrochloric acid. The gas was passed through washing bottles with water and a barium hydroxide solution, dried with calcium chloride and phosphoric oxide, and subjected to a triple vacuum distillation.

Hydrogen sulphide with a maximum HDS content was obtained by equilibrating H_2S with liquid heavy water in a molar ratio equal to $(K+1)/2K$, where K is the equilibrium constant for the exchange reaction



The system was left overnight to equilibrate. In that way a deuteration degree close to 0.5 was obtained.

The infrared spectrum of the dried gas was recorded with a Perkin — Elmer Model 180 spectrophotometer in a 10 cm cell at atmospheric pressure and ambient temperature, with a $10 \times$ ordinate expansion. The effective slit width was 0.75 cm^{-1} . The spectrum of the partially overlapping band of H_2S was compensated out with a cell containing 0.25 atmospheres of pure H_2S . The recorded spectrum is shown in Fig. 1a.

* Work supported by the U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., Contract EPA-PR-2-516-1 (A-307).

CALCULATION

The HDS and HTS molecules are nonlinear and asymmetric. The theoretical background for the calculation of their rovibrational transitions is well known^{1,2}.

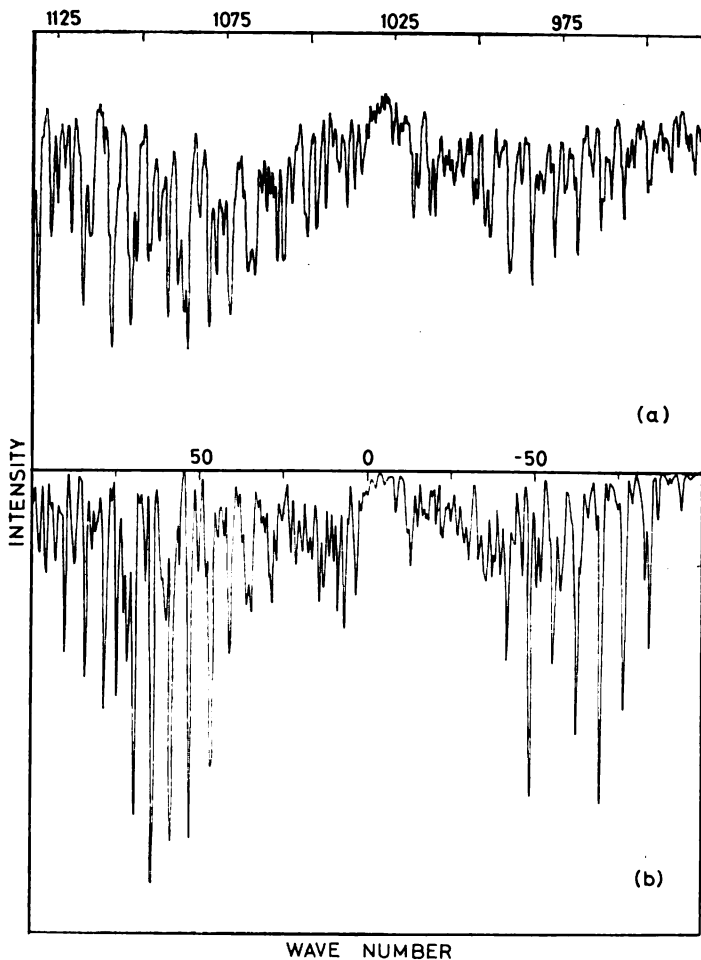


Fig. 1. The ν_2 band of HDS. a) recorded, b) calculated

The first step was a calculation of the vibrational frequencies of the isotopically substituted hydrogen sulphides. By using force constants derived for the H_2S molecule³, a normal coordinate calculation yielded the zero-order frequencies of the isotopically substituted species, based on the H_2S values of Allen and Plyler⁴. These are shown in Table I.

To obtain the vibrational frequencies, a set of anharmonicity constants for HDS and HTS is necessary. The ones calculated by Haar *et al*⁵. did not seem

TABLE I

Calculated zero-order and ν_2 fundamental frequencies of H₂S, HDS, and HTS (cm⁻¹)

Molecule	ω_1	ω_2	ω_3	ν_2
H ₂ S	2721.7	1213.9	2733.2	1182.7*
HDS	2727.4	1056.4	1958.0	1032.8
HTS	2727.4	998.3	1623.2	977.2

* Measured frequency, Ref. 4

sufficiently reliable for the task. A formula derived by Morozov⁶ was tried instead, which gives for the bending vibration

$$\nu_2' = \omega_2' - (\omega_2' / \omega_2)^2 (\omega_2 - \nu_2), \tag{1}$$

where the ω 's are the zero-order frequencies, the ν 's are the vibrational frequencies, and primes denote the isotopically substituted species. The result is shown in the last column of the Table I, based on the measured H₂S frequency⁴.

Values of the rovibrational terms of the vibrational level ν were derived by the equation²

$$F_{[\nu]}(J_r) = \frac{1}{2} (A_{[\nu]} + C_{[\nu]}) J(J+1) + \frac{1}{2} (A_{[\nu]} - C_{[\nu]}) E(J_r). \tag{1}$$

The effective rotational constants $A_{[\nu]}$ and $C_{[\nu]}$ were derived by use of data⁷ of the H₂S molecule: $\alpha_e(\text{H—S—H}) = 1.608$ rad (92°7'), $r_e(\text{H—S}) = 0.13356$ nm, $m_H = 1.007825$, $m_S = 31.97207$, $m_D = 2.01409$, and $m_T = 3.01609$. The isotope effect on the bond length was neglected. The values of the three derived moments of inertia, I , of the rotational constants A , B , and C for the equilibrium state, the ground state and the state with $\nu_2 = 1$, as well as of the asymmetry parameters κ are given in Table II. Rotational constants α_4 of the H₂S molecule were used⁴.

TABLE II

Derived moments of inertia and rotational constants of HDS and HTS

Constant	HDS	HTS
I_a 10 ⁴⁰ g cm ²	2.867	2.873
I_b " "	5.667	8.231
I_c " "	8.534	11.105
A_e (cm ⁻¹)	9.763	9.743
B_e " "	4.939	3.401
C_e " "	3.280	2.521
A_{000} (cm ⁻¹)	9.785	9.766
B_{000} " "	4.906	3.367
C_{000} " "	3.186	2.427
A_{010} (cm ⁻¹)	10.132	10.113
B_{010} " "	5.126	3.587
C_{010} " "	3.124	2.365
κ_{000}	-0.478	-0.7436
κ_{010}	-0.428	-0.684

The values of $E(\mathcal{J}_r)$ as a function of the parameter κ were calculated by interpolation from the tables derived by King, Hainer, and Cross⁸.

Frequencies of the rovibrational transitions were derived taking into account the selection rules for the asymmetric rotator with the alternating dipole moment in the plane of the least and intermediate moments of inertia².

Relative intensities of the lines of the P, Q, and R branches were calculated using the relation

$$I_{\text{rel}} \approx (\nu \pm \Delta\nu)L_s \exp(-F''/kT), \quad (3)$$

where L_s is the line strength of the asymmetric rotator transition, taken by interpolation from the tables of Cross, Hainer, and King⁹, and F'' is the term value of the lower state. The band origin frequency is denoted as ν , while $\Delta\nu$ stands for the displacement of the rovibrational line. The ν values of Table I were employed.

In order to compare the calculated and recorded HDS spectra, in the situation where the latter is necessarily incompletely resolved, the calculated spectrum was made to resemble the real case. Each rotational line was given a Gaussian shape to reproduce the slit function¹⁰, *i.e.*

$$I = I_{\text{rel}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{s} \right)^2 \right], \quad (4)$$

where s is the spectral slit width, which was taken as 0.75 cm^{-1} . The Gaussian functions were computed at intervals of 0.2 cm^{-1} and a final sum of some 500 curves is shown in Fig. 1b.

The HTS spectrum was treated in an analogous way but with a use of Lorentzian band shapes, in order to approximate the actual situation, and with a band width of 0.05 cm^{-1} . This figure was estimated to be the natural width assuming only collisional broadening of molecules with a diameter of 0.41 nm^* . The „high resolution” spectrum of HTS is shown in the upper part of Fig. 2, which was computed in steps of 0.1 cm^{-1} .

THE SPECTRUM OF HDS

The position of the band origin of the ν_2 band of HDS is not easy to determine because of several reasons. The main one is the complexity of the spectrum of an asymmetric bent molecule. The second one is the overlap of necessarily present bands of H_2S and D_2S . An additional disadvantage is the unusually low intensity of the hydrogen sulphide bands.

The early investigators of this spectrum in low resolution^{11,12} located the band origin at 1078 and 1090 cm^{-1} respectively. The spectrum of the ν_2 band of HDS seems not to have been investigated experimentally since. More recent normal coordinate calculations, followed in some cases by estimation of anharmonicity constants, indicate in the majority of cases that the origin has to lie by some 50 to 60 cm^{-1} lower, as presented in Table III.

* The value obtained as an average of diameters derived from the gas viscosity, heat conductivity, critical volume, crystal density, and the van der Waals constant b of H_2S .

The only reliable way to establish the true band origin in such cases is to try to calculate the band shape in relative frequencies, to compare this spectrum with the recorded one, and locate the band origin. Using such an approach, which is illustrated in Fig. 1, it could be established that the band origin lies at a frequency of 1031 cm^{-1} . It is noteworthy that the position of the origin does not match the absorption minimum, but is some 4 cm^{-1} higher.

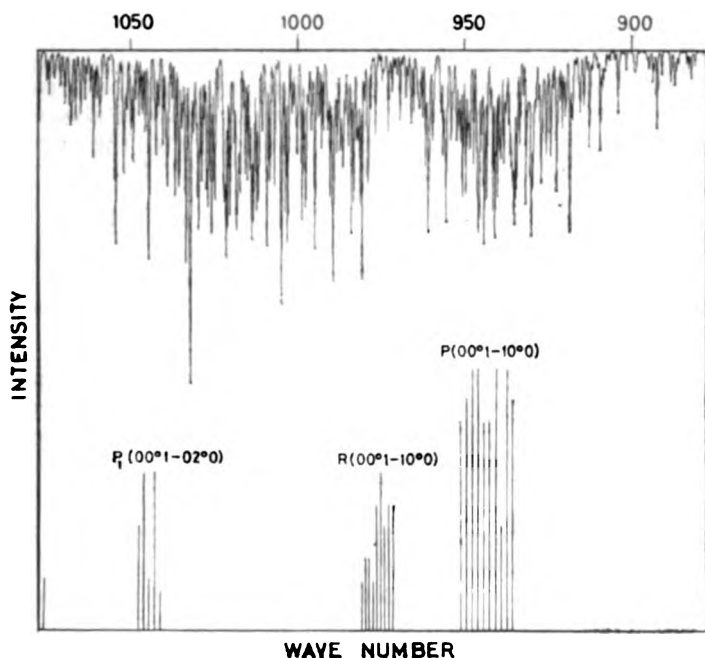


Fig. 2. The ν_2 band of HTS, calculated. The lower part shows the CO_2 laser emission lines

TABLE III

Experimental and calculated values of the vibrational frequency ν_2 and the zero-order frequency ω_2 of HDS

ν_2		ω_2	References
Found	Calculated		
1078			Bayley <i>et al.</i> ¹¹ (1936)
1090			Nielsen and Nielsen ¹² (1937)
	1039		Haar <i>et al.</i> ⁵ (1955)
	1033	1057	Morozov ⁶ (1957)
	1032	1052	Morozov <i>et al.</i> ¹³ (1963)
	1085		Venkateswarlu and Mariam ¹⁴ (1965)
1031 ± 1	1032.8	1056.4	Present work

DISCUSSION

Considering the great complexity of the ν_2 band of HDS, the agreement between the calculated and recorded spectra should be taken as satisfactory. Differences occur in the intensities rather than band positions. Differences become larger with transitions removed from the band center.

A remarkable feature in both spectra is an apparent absence of a sharp Q branch, which is actually scattered over both the P and R branches, its main contribution being however between $+4$ and $+10$ cm^{-1} . It is also seen that both spectra consist of nearly equidistant peaks which remind of a simple rotational structure. Each „line” is actually a result of superposition of tens of different transitions which crowd at certain rather regular intervals. (This feature is lost when a „high resolution” spectrum is constructed, such as the one of HTS). In that respect the spectra agree quite well.

Some of the details in the P branch, especially on its low frequency side, very probably belong to the tail of the R branch of D_2S . The superposition of the P branch of H_2S was to a great extent eliminated by the compensation, but some influence might have been exerted because of the unequal pressure in the compensation cell.

The discrepancy of 2 cm^{-1} between the calculated and found vibrational frequency of HDS could be caused by a weak Fermi resonance between the levels 010 and 100, as theoretically predicted by Gribov and Khovrin¹⁷. In view of this effect, the calculated vibrational frequency of HTS at 977 cm^{-1} could also be for 2 to 4 cm^{-1} too high.

By comparing the calculated spectrum of HTS with the emission of a pulsed CO_2 gas laser*, whose spectrum is shown in the lower part of Fig. 2, it can be seen that the P branch of the $00^0_1 \rightarrow 10^0_0$ laser transition matches the mid-part of the HTS P branch, while the emission R branch falls close to the band centre. The transition $00^0_1 \rightarrow 02^0_0$ coincides with the high frequency part of the R branch. The only conclusion which can be drawn from this comparison is that a single laser line has a chance of at least 50% to coincide with an absorption line in the HTS spectrum. The extent of absorption (the absorption coefficient) in a case of a complete match is however difficult to evaluate.

Acknowledgements. The authors wish to express their thanks to Dr. John R. Morrey of the Battelle Memorial Institute, Richland, Wash., USA, for helpful consultations, to Dr. Jovan Pupezin and Dr. Živojin Knežević for the normal coordinate calculation, and to Nada Miljević, M. Sc., for computer programming.

* Model T. E. A. R-35, The Israel Electro-Optical Industry, Ltd., Rehovoth. Data according to the manufacturer.

ИЗВОД

СТРУКТУРА ИНФРАЦРВЕНИХ ТРАКА ν_2 МОЛЕКУЛА HDS И HTS

ШВЕПАН С. МИЉАНИЋ, ВЛАДИМИР Љ. МИЈОМАНОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча

и

СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Природно-математички факултет Универзитета у Београду

Снимљен је инфрацрвени апсорпциони спектар гасовитог HDS у области његове вибрације ν_2 . Полазећи од геометријских фактора молекула HDS и познатих законитости за прелазе и интензитете асиметричних ротатора, израчунат је исти спектар и упоређен са експерименталним. На тај начин је одређена вибрациона фреквенција ν_2 на $1031 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Како је слагање између израчунатог и снимљеног спектра било задовољавајуће, израчунат је и спектар HTS који се због своје радиоактивности тешко може снимити. Овај се спектар налази у области емисије најинтензивнијих линија угљендиоксидног ласера. Процењена је вероватноћа апсорпције овог зрачења од стране молекула HTS.

(Примљено 17. новембра 1977)

REFERENCES

1. G. Herzberg, „*Molecular Spectra and Molecular Structure*”, Vol. II, D. Van Nostrand Co.) Inc., New York 1945, pp. 46–48, 468
2. G. Herzberg, „*Molecular Spectra and Molecular Structure*”, Vol. III, D. Van Nostrand Co., Inc., Toronto – New York – London, 1966
3. R. R. Shvangiradze, Sh. Z. Dzhamagidze, *Opt. Spektrosk.*, **12**, 364 (1962)
4. H. C. Allen, E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1132 (1956)
5. L. Haar, J. C. Bradley, A. S. Friedman, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **55**, 285 (1955)
6. V. P. Morozov, *Zh. Fiz. Khim.*, **31**, 238 (1957)
7. T. H. Edwards, N. K. Monaur, L. E. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2139 (1967)
8. G. W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross, *Ibid.*, **11**, 27 (1943)
9. P. C. Cross, R. M. Hainer, G. W. King, *Ibid.*, **12**, 210 (1944)
10. J. Deltour, *Infrared Phys.*, **9**, 125 (1969)
11. C. R. Bayley, J. W. Thompson, J. B. Hale, *J. Chem. Phys.*, **4**, 625 (1936)
12. A. H. Nielsen, H. H. Nielsen, *Ibid.*, **5**, 277 (1937)
13. V. P. Morozov, N. T. Kvasha, A. Ya. Tsaune, V. A. Lisovenko, *Opt. Spektrosk.*, **15**, 617 (1963)
14. K. Venkateswarlu, S. Mariam, *Indian. J. Pure Appl. Phys.*, **3**, 117 (1965)
15. C. M. Savage, T. H. Edwards, *J. Chem. Phys.*, **27**, 179 (1957)
16. R. E. Miller, G. E. Leroi, D. F. Eggers, *Ibid.*, **46**, 2292 (1967)
17. L. A. Gribov, G. L. Khovrin, *Opt. Spektrosk.*, **36**, 1098 (1974)

ON THE MECHANISM OF ZINC DISSOLUTION IN ACID SOLUTIONS*

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ and STRAHINJA K. ZEČEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 12. October 1977)

Measurements of a Zn^{2+} ion concentration in a 0.25 M $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ solution of pH 0.5–2.0 surrounding an anodically or cathodically polarized zinc electrode revealed that the observed faradaic current efficiencies higher than 100 per cent were due to the mechanical take off of the zinc microcrystallites from the surface and their later dissolution in acid electrolyte. This effect was greater as the initial surface was coarser and did not exist only at the electropolished surfaces. No evidence could be obtained for the mechanism suggested by Kozin *et al.*,⁵ in which the electrochemically formed Zn^+ ions reacted chemically with H^+ ions (*i.e.* $Zn \rightarrow Zn^+ + e$; $Zn^+ + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 1/2 H_2$) and acted parallelly with the completely electrochemical Zn dissolution reaction.

INTRODUCTION

It has been proposed by a number of authors^{1–3} that the electrochemical dissolution reaction of zinc in acid solutions proceeds *via* two consecutive steps with the formation of a monovalent zinc ion as the intermediate. Even though most of the authors assumed that these two consecutive steps are one-electron exchange reactions, there are some arguments (e.g., Lorenz⁴) that other mechanisms could deliver the same diagnostic criteria as those for the above-mentioned mechanism. By measuring the concentration of anodically-dissolved zinc, Kozin *et al.*⁵ obtained a higher faradaic yield than expected for the two-electron exchange reaction, *i.e.*, faradaic efficiency higher than 100 per cent. The authors suggested a mechanism in which monovalent zinc ions react with hydronium ions in a chemical step. Similar reaction mechanisms have been proposed for Al, Mg and Be⁶. In the study by Kozin *et al.*, however, it is not clear whether the authors took into account the necessary corrections for the amount of zinc dissolved under the influence of parallel cathodic reaction (self-corrosion) when calculating faradaic efficiency in the vicinity of the corrosion potential, where they found the largest deviations. The aim of this work was to establish whether a reaction mechanism of the Kozin type plays an important role in the zinc dissolution process in acid solutions.

EXPERIMENTAL

High-purity grade zinc rod ($\varnothing = 5$ mm) fitted in a Teflon holder served as the electrode. It was placed in a standard two-compartment electrochemical cell with platinum wire as the counter electrode and a saturated potassium sulfate electrode as the reference. The electrolyte made of A. R. grade reagents and triple distilled water was a 0.25 M Na_2SO_4 solution with the addition of H_2SO_4 to adjust the pH in the range of 0.5–2.0. Prior to and during the measurements,

* Presented at the 27th Meeting of ISE, Zürich, 1976.

the cell was flushed with purified hydrogen. The measurements were made at room temperature. All the potentials are expressed with relation to the saturated sulfate electrode ($E = 656 \text{ mV}$).

The zinc electrode was polarized cathodically and anodically to register the polarization curves, and then, after replacing the electrolyte with a fresh one, the zinc was polarized either anodically or cathodically for 10–20 minutes at the preselected value of the potential. The electrolyte was then analyzed for zinc by atomic absorption spectrophotometry.

For the anodic faradaic efficiency measurements, the electrode surface was polished with 360 C emery paper and degreased with isopropyl alcohol. In the second group of experiments on cathodic polarizations, the electrode surface was treated in several different ways: with coarse emery paper; mechanically polished to a mirror-like finish; anodically treated with 50, 130, 500 and 750 mA cm^{-2} for 10 minutes; chemically etched in 20 per cent HCl; or electropolished.

RESULTS AND DISCUSSION

The anodic and cathodic steady state polarization curves for zinc in the solution of $\text{pH}=0.5$ are presented in Fig. 1. For solutions of higher pH , the shift of the cathodic Tafel line in the negative potential direction proportionally to the decrease of H^+ ion concentration was the only practical difference.

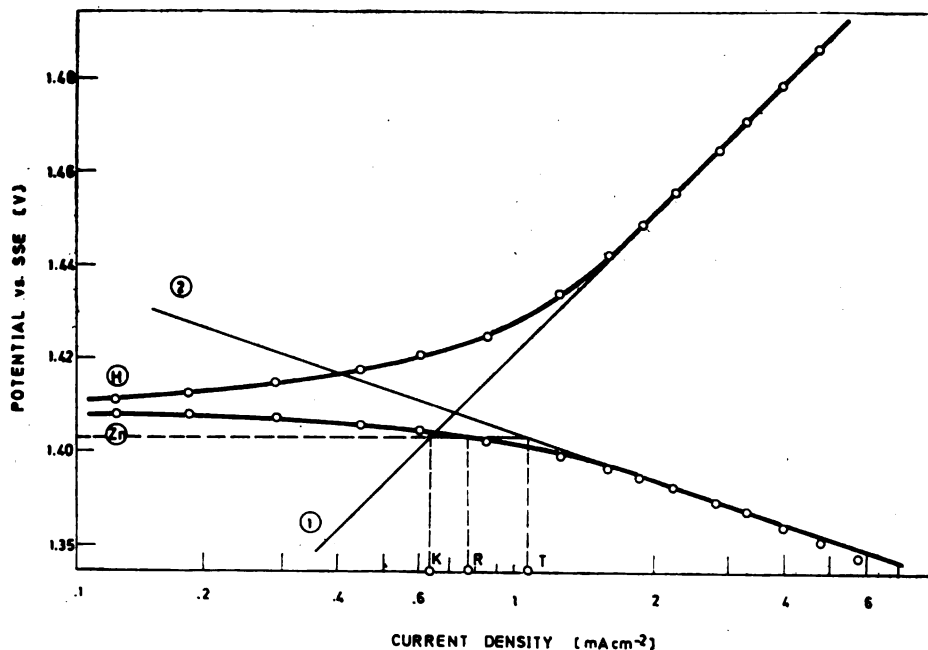


Fig. 1. Anodic and cathodic Tafel plots for zinc electrode in $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=0.5$) K, R, and T indicate the partial cathodic, the real measured and the partial anodic current densities, respectively, for the potential indicated.

In Fig. 2, current efficiencies for zinc dissolution are given as a function of anodic current density. The upper curve was calculated from the amount of Zn^{2+} found by analysis and the number of coulombs which passed through the cell. The lower line was obtained when, instead of the current read on the ammeter, the current corresponding to the point T in Fig. 1 was used. Namely, this correc-

tion took into account the amount of Zn simultaneously dissolved by corrosion with hydrogen evolution.

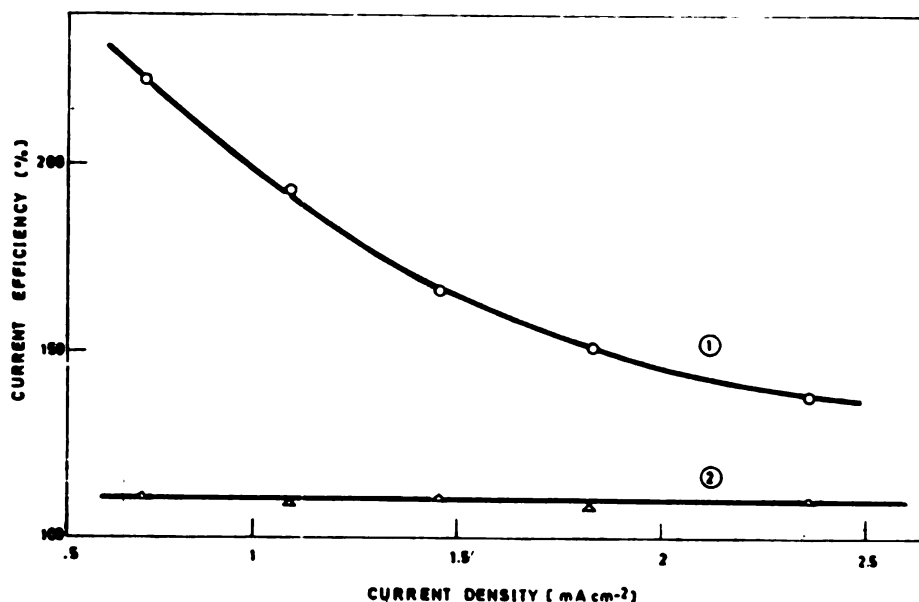


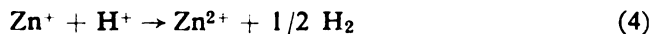
Fig. 2. Uncorrected (Curve 1) and corrected (Curve 2) faradaic current efficiencies for anodic dissolution of zinc as a function of current density; pH=0.5.

As can be seen, the real dissolution efficiencies are somewhat higher than 100 per cent and practically independent of current density.

If the dissolution reaction proceeds *via* two parallel electrochemical reactions



and



as was suggested by Kozin *et al.*, one would expect the transfer coefficients to be $\alpha_a=1.5$ for the first and $\alpha_a=1$ for the second reaction path⁷. This would mean that the change of the potential in the anodic direction increases the first reaction path more than the second one. Consequently, at sufficiently positive potentials the rate of the second path should become negligible compared to the first one, and hence, the current efficiency should become 100 per cent if the valency of Zn is taken as 2. Since the experiments showed no change of current efficiency with current density (Fig. 2) (*i.e.*, potential) one should conclude that the Kozin mechanism, represented by equations (3) and (4), does not play any important role in the dissolution kinetics of zinc.

However, the current efficiencies higher than expected by about 10 per cent, even after the proper corrections were made, should be explained.

Another possibility for a parallel dissolution process could be a „chemical” dissolution reaction similar to that found by Kolotyrkin and coworkers⁸ for Fe Mn, and some other metals. To confirm this, another group of experiments was carried out. Zinc was polarized cathodically and the solution analyzed for zinc after defined time intervals. The results of the solution analysis, recalculated into the rates as the equivalent current densities, are shown in Fig. 3, curve 3, while

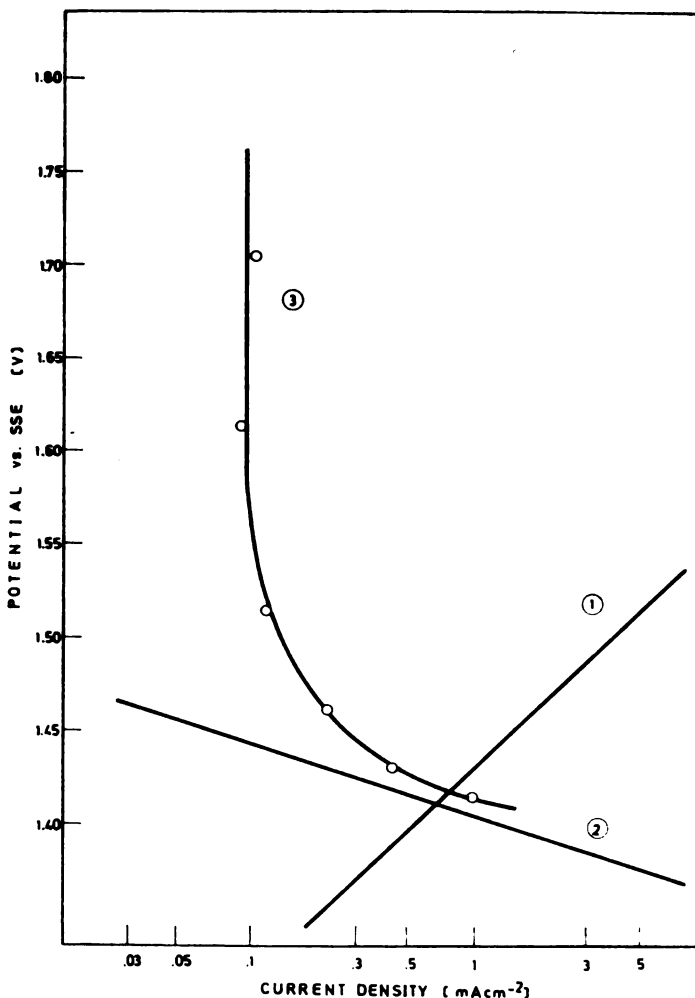


Fig. 3. Partial cathodic (Curve 1) and anodic (Curve 2) current densities for Zn electrode and equivalent dissolution rates of Zn under cathodic polarization (Curve 3) as calculated from the analytical data.

lines 1 and 2 represent the cathodic and anodic Tafel lines, respectively. As curve 3 shows, zinc dissolved at rates higher than the electrochemical reaction (curve 2) predicted, and at more negative potentials the dissolution rate became independent

of the potential. The diagram in Fig. 3 resembles similar diagrams for Fe, Mn and steel obtained, as mentioned, by Kolotyркиn *et al.* They interpreted it as the result of a chemical reaction, possibly with H^+ ions or H_2O . However, there is no satisfactory explanation for this phenomenon.

In order to elucidate the nature of this process, the effects of various parameters were tested: a) pH was varied between 0.5 and 2.0; b) zinc electrodes with different amounts of impurities were used (99.999—99.9 % Zn); c) influence of cation (Na^+ , K^+) and anion (SO_4^{2-} , ClO^-) was tested; d) and also the effects of grain size. However, the dissolution rates were the same, as shown in Fig. 3, *i.e.*, none of these changes had any effect on the process observed.

Hence, it was assumed that the reason for the extra zinc in the solution could be the mechanical take off of zinc particles and their later dissolution in acid solution. One would expect this effect to be time-dependent. Therefore, the increase of Zn^{2+} ion concentration when the zinc electrode were polarized cathodically (> 100 mV) was observed with time. As shown in Fig. 4, with the electrodes which were usually finely mechanically polished, the increase of Zn^{2+} ion concentration was time-dependent and in about 30 minutes the Zn^{2+} ion concentration reached the level of 0.2 ppm, remaining constant for up to about 8 hours of cathodic polarization, *i.e.*, the dissolution rate dropped to zero.

Since the mechanical take off effect should be related to the initial state of the electrode surface, similar measurements were made with zinc electrodes whose surfaces were prepared in different ways (see Experimental). The curves in Fig. 4 represent the results of these measurements. The amount of dissolved

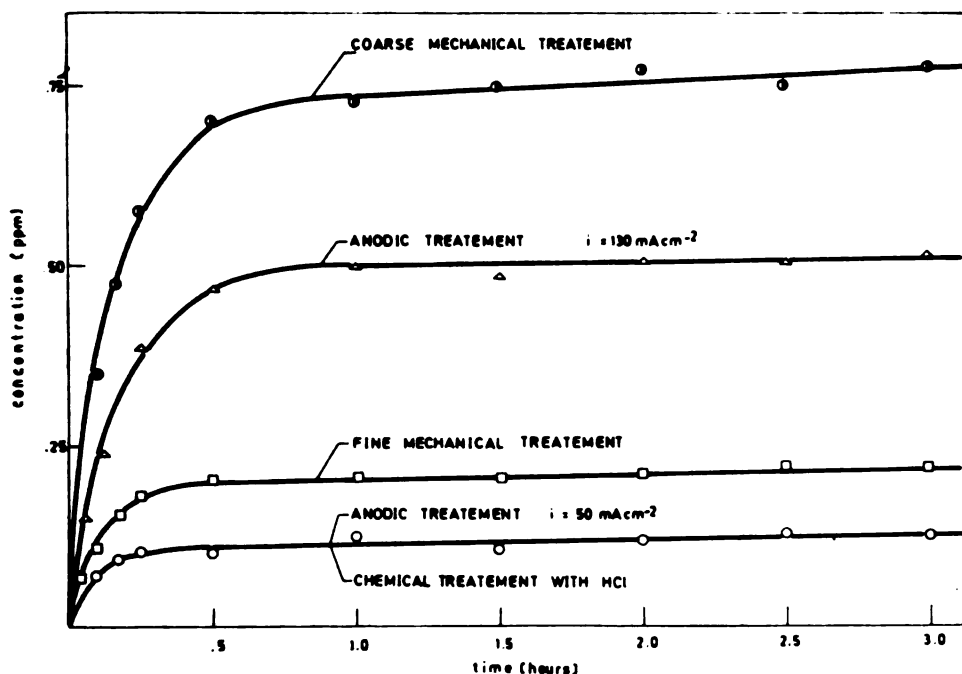


Fig. 4. Time-dependence of Zn^{2+} ion concentration in solution ($pH = 0.5$) for Zn electrodes pre-treated in different ways.

zinc depended very much on the type of pretreatment of the electrode surface. From the slopes of the curves, the initial dissolution rates were calculated to be equivalent to about 1 mA cm^{-2} , being higher for the coarser surfaces. However, there was no detectable Zn^{2+} ion concentration when the surface was smoothed by electropolishing.

It should be noted that the anodic current density applied as the pretreatment had a particularly great influence on the amount of zinc dissolved. The curves representing the Zn^{2+} ion concentration as a function of time for different anodic current densities are given in Fig. 5 (note the logarithmic scale for concentration).

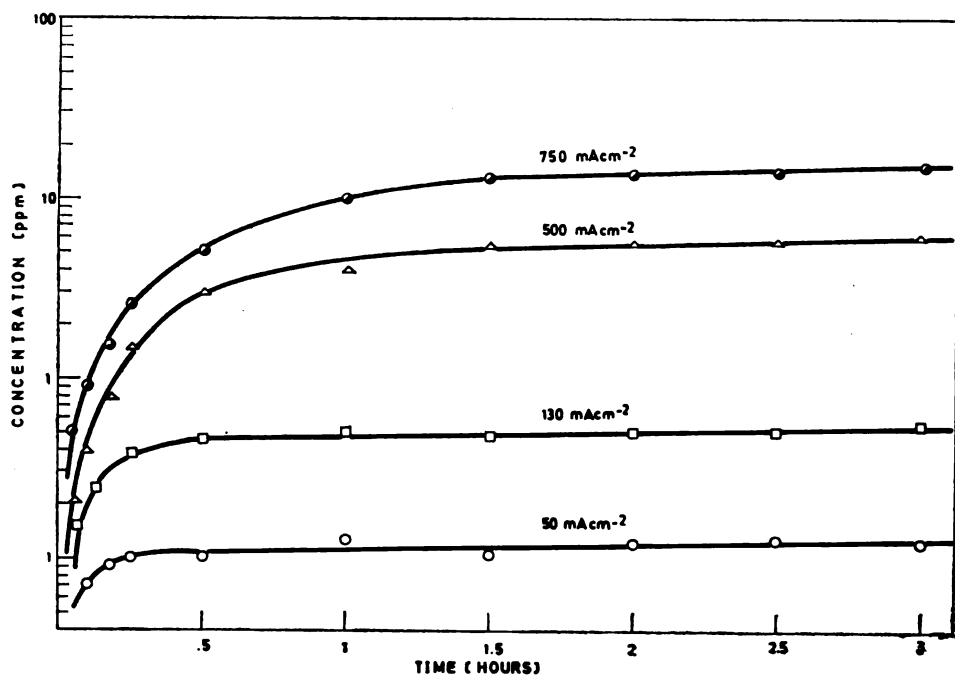


Fig. 5. Time-dependence of logarithm of Zn^{2+} ion concentration in solution ($\text{pH}=0.5$) for Zn electrodes pretreated anodically with different current densities for 10 minutes.

Microscopic observations of the surface following the cathodic polarization revealed the appearance of pits up to $120 \mu\text{m}$ in diameter at the initially flat surface.

All these findings show that the observed concentrations of Zn^{2+} ions in the solution higher than calculated from the Faraday's law were due to the microcrystals of Zn taken off the surface. The dependence of the dissolution on the anodic pretreatment shown in Fig. 4 indicates that the anodic dissolution rates were different at the different points of the surface, being higher at the grain boundaries. This resulted in the formation of a greater number of loosely-bound crystal grains, mechanically taken off during the anodic dissolution of compact electrode material or by hydrogen bubbles.

The change of the electrode surface area due to mechanical take off could also be the reason for the often observed effect that the steady state for hydrogen evolution or even anodic dissolution is achieved in rather long time periods⁹.

In the context of electrode kinetics measurements with solid electrodes, the results presented give evidence that the experimenter should pay utmost attention to the method of electrode surface preparation and changes of the surface area during electrode polarization.

Acknowledgment: The authors are indebted to Miss V. Nedeljković for performing a part of the experimental work on current efficiency measurements and to the Research Fund of Serbia for financial support.

ИЗВОД

ДОПРИНОС ПОЗНАВАЊУ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЈЕ НА ЦИНКОВОЈ ЕЛЕКТРОДИ
У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА

ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ и СТРАХИЊА К. ЗЕЧЕВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Институт за електрохемију ИХТМ,
Београд*

Мерења промене концентрације Zn^{2+} јона у електролиту (0,25 М $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, рН=0,5—2,0) који окружује цинкову электроду при анодним и катодним поларизацијама показала су да је раније примећено фарадејско искоришћење струје веће од 100% последица механичке дезинтеграције површинског слоја електроде и каснијег растварања микрокристалита цинка у киселом раствору. Ефекат је израженији што је почетна површина грубља, а не постоји на електрополираној површини. Никаква експериментална потврда се није могла добити да паралелно са потпуно електрохемијском реакцијом растварања Zn тече и реакција коју су предложили Козин и сарадници у којој једновалентни јон цинка реагује са H^+ јонима из раствора ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + e$; $Zn^{2+} + H^+ \rightarrow Zn^{3+} + 1/2 H_2$).

(Примљено 12. октобра 1977)

REFERENCES

1. V. V. Losev, G. M. Budov, *Zhurn. Fiz. Khim.*, **37**, 1461 (1963)
2. S. A. Hadži-Jordanov, *Doctoral Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1973
3. L. Gaiser, K. E. Heusler, *Electrochim. Acta* **13**, 161 (1970)
4. W. Lorenz, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **19**, 377 (1959)
5. L. F. Kozin, M. I. Erdenbaeva, G. F. Tcherkasova, *Trudy Inst. Khim. Nauk. A. N. Kaz. SSR, Alma-Ata*, **21**, 81 (1969)
6. Ya. M. Kolotyrkin, G. M. Florianovich, „*Itogi Nauki, Elektrokimiya*”, Viniti, Moskva 1971 p. 33
7. A. R. Despić in „*Physical Chemistry*”, vol. 9, Electrochemistry, H. Eyring, W. Jost, J. W. Linnett, eds.; Academic Press, New York 1969, Chapter VII
8. G. M. Florianovich, Ya. M. Kolotyrkin, *Doklady AN SSSR*, **157**, 422 (1964)
9. S. A. Hadži-Jordanov, D. M. Dražić, *Bull. Soc. chim, Beograd*, **38**, 529 (1973).

INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF HEXANITROCOBALTATE-(III) WITH AMINO ACIDS. XI. REACTION WITH SUBSTITUTED α -AMINOCARBOXYLIC ACIDS*

BEDRI A. KAMBERI

Faculty of Science, University of Pristina, YU-38000 Pristina,

MILENKO B. ČELAP and TOMISLAV J. JANJIĆ

Faculty of Science, University of Belgrade, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry,

Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 3 October 1977)

In this paper the preparation and the stereochemistry of dinitrobis(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) complexes with the following substituted monoamino monocarboxylic acids: S-serine, S-threonine, S-methionine, S-proline, S-phenylalanine, S-tryptophan and S-arginine, respectively, are described. It has been established that in the course of the reaction four out of six nitro groups of the complex hexanitrocobaltate(III) ion are substituted by bidentate aminocarboxylato ligands, giving rise to *cis*(NO₂)-*trans*(N) and *cis, cis, cis*-diastereoisomers of dinitrobis(S-aminocarboxylato)-cobaltate(III) complexes.

The geometrical isomerism of the obtained complexes has been determined by their resolution into internal diastereoisomers, and by analysis of their electronic and PMR spectra. The infrared spectra of isolated complex compounds have also been recorded and analyzed.

The absolute configurations of isolated *cis*(NO₂)-*trans*(N)-optical isomers of dinitrobis(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) ions have been established by means of their CD spectra. In addition, the relationship between the obtained absolute configurations and stereoselective and stereospecific effects, respectively, was also considered.

INTRODUCTION

In our previous papers the nucleophilic substitutions of nitro groups in hexanitrocobaltate(III) ion by unsubstituted monoamino monocarboxylic acids were studied. It has been established that at room temperature the substitution of two nitro groups takes place producing the corresponding tetranitrocobaltate(III) complexes¹. However, at higher temperatures (50° to 60°C), additional two nitro groups are substituted giving rise to four out of five theoretically possible isomers of the dinitrobis(aminocarboxylato)-cobaltate(III) ion².

Continuing these investigations in this work we have studied analogous reactions with substituted α -aminocarboxylic acids, *i.e.* with S-serine (S-serH), S-threonine (S-thrH), S-methionine (S-metH), S-tryptophan (S-trpH) and S-arginine (S-argH), respectively; these acids contain in addition to α -amino and carboxylic groups some other potential ligators. Our aim was to find out whe-

* Part of these results was presented at the 15th Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, 1970, and at the Yugoslav Congress of Industrial Chemistry, Skopje, 1976.

ther these acids would behave as bidentate ligands coordinated to cobalt(III) ion through α -amino group nitrogen and carboxylic group oxygen, or in some cases they would be coordinated through other donor atoms of present substituents. We wanted also to study the stereoselectivity and the stereospecificity of these reactions in view of the fact that the investigated amino acids in some cases contain rather bulky substituents or asymmetric carbon atoms. Therefore, in addition to the above mentioned substitution reactions, we have also studied the reactions with S-proline (S-proH) and with S-phenylalanine (S-pheH).

Finally, we wanted also to study and determine the geometrical and absolute configurations of the obtained optical internal diastereoisomers.

EXPERIMENTAL

A. Synthesis of Geometrical and Optical Isomers of Sodium and Potassium Dinitrobis(S-serinato) cobaltates (III), respectively

a. Preparation of $(-)$ ₅₈₉-cis(NO₂)-trans(N)-isomer

To a solution of 4.2 g (0.036 mol) of S-serine in 12 ml of water, 1.44 g (0.036 mol) of sodium hydroxide was added. This solution was mixed with a separately prepared solution of 8.08 g (0.02 mol) of sodium hexanitrocobaltate(III) in 14 ml of water. The reaction mixture obtained was stirred for half an hour at room temperature, and then it was poured on a column (75 × 3 cm) containing 200 g of anionite Dowex 1 × 4 (200–400 mesh), in chloride form. The elution was first carried out with distilled water in order to remove the complexes which were not of anionic type, and then the elution was continued with 0.1 M potassium chloride solution at a rate of about 100 ml per hour, for twenty-nine days. During this period of elution, three fractions, corresponding to three zones developed on the column, were collected. The first fraction, obtained after ten to fourteen days of elution, contained a mixture of $(-)$ ₅₈₉-cis(NO₂)-trans(N)- and $(-)$ ₅₈₉-cis-cis-cis-diastereoisomers; the eluate was concentrated on a rotatory evaporator at room temperature till the appearance of white crystals of potassium chloride, which were separated off by filtration. The obtained filtrate was again concentrated, and to it an equal volume of 96% ethanol was added, whereby almost all potassium chloride crystals separated out. The filtrate was further concentrated on a vacuum evaporator at room temperature to a half of its volume, and to it an equal volume of ethanol was added, and the solution obtained was left overnight in a refrigerator. From the solution there crystallized out $(-)$ ₅₈₉-cis(NO₂)-trans(N)-diastereoisomer of potassium dinitrobis(S-serinato)cobaltate(III) in the form of yellow-orange crystal needles. The crude isomer was recrystallized from 70% ethanol (at 40°) till a chromatographically pure sample of constant optical rotation was obtained.

The substance for analysis was dried at 105° till constant weight. Cobalt was determined electrogravimetrically and potassium gravimetrically. Nitrogen and hydrogen were determined by elemental microanalysis*.

b. Preparation of $(-)$ ₅₈₉-cis-cis-cis-isomer

The filtrate obtained after the separation of $(-)$ ₅₈₉-cis(NO₂)-trans(N)-isomer was concentrated in vacuum at room temperature to a small volume to which an equal volume of 96% ethanol was added. On standing overnight in a refrigerator there separated out orange crystals of $(-)$ ₅₈₉-cis-cis-cis-diastereoisomer of the above mentioned complex.

c. Preparation of $(+)$ ₅₈₉-cis(NO₂)-trans(N)-isomer

The second fraction corresponding to the second zone was collected after seventeen to twenty days of elution. The eluate was treated in a similar way as already described for the first fraction. Concentration of the eluate and addition of ethanol precipitated first the crystals of

* Analyses of all substances prepared in this paper were carried out in the same way. Some of the obtained results as well as the yields of the isomers obtained are given in Table I. The other results also conform to the proposed formulas.

potassium chloride which were filtered off. The filtrate, after repeated concentration and addition of ethanol, yielded on standing in a refrigerator red-yellow crystals of (+)₅₈₉-cis(NO₂)-trans(N)-isomer, which were separated by filtration, washed with 96% ethanol and ether, and dried in stream of air.

TABLE I
Experimental data for the geometrical and optical isomers
of dinitrobis(S-amino-acidato)cobalt(ate)(III) complexes

Complex	Isomer	The number of crystal water molecules after drying at		Yield (%)
		25°C	105°C	
K[Co(S-ser) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	3	2	21.9
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	2	0	28.1
	(-)-cis-cis-cis	2	0	10.7
K[Co(S-thr) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(+)-cis-cis-cis	2	1	8.1
	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	3	1	28.1
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	1	1	13
K[Co(S-met) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(-)-cis-cis-cis	1	1	3
	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	1	0	7.2
K[Co(S-pro) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	1	0	56.5
	(-)-cis(NO ₂)-trans(N) ^m	2	0	85.0
Na[Co(S-fal) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(-)-cis(NO ₂)-trans(N) ^m	2	0	77
	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	3	0	6
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	3	0	58
Na[Co(S-trp) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(-)-cis-cis-cis	2	2	5
	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	5	0	7
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	5	0	56
[Co(S-arg) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(-)-cis(NO ₂)-trans(N) ^m	2	0	10
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N) ^m	2	0	50
[Co(S-arg) ₂ (NO ₂) ₂].nH ₂ O	(-)-cis(NO ₂)-trans(N) ^m	2	0	16
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N) ^m	2	0	58

^m Direct syntheses
^m Indirect syntheses

d. Preparation of (+)₅₈₉-cis-cis-cis-isomer

After 29 days of elution, the third fraction, corresponding to the third zone, was collected. The eluate was treated as already described for the second fraction. After the separation of potassium chloride crystals, the filtrate upon addition of ethanol and standing in a refrigerator yielded reddish-orange crystals of (+)₅₈₉-cis-cis-cis-isomer of potassium dinitrobis(S-serinato)cobaltate (III).

B. Synthesis of Geometrical and Optical Isomers of Dinitrobis(S-aminocarboxylato)cobalt(ate)(III) Complexes Which Contain S-Threonine, S-Methionine, S-Proline, S-Phenylalanine, S-Tryptophan and S-Arginine, Respectively

a. Preparation of (-)₅₈₉- and (+)₅₈₉-cis(NO₂)-trans(N)-, as well as (-)₅₈₉-cis-cis-cis-diastereoisomers

A mixture of 0.02 mol of the corresponding amino acid, 0.72 g (0.018 mol) of sodium hydroxide and 10 ml of water was heated to 35° (in the case of S-threonine) or to 50° (in the case of other acids), and to the obtained solution a solution of 4.04 g (0.01 mol) of sodium hexanitrocobaltate(III) in 10 ml of water was added. The reaction mixture was stirred and heated for half an hour, and then it was cooled to room temperature. The cooled solution obtained in the reaction with S-threonine, S-methionine and S-proline, respectively, was placed on an anionite column (75 × 3 cm), Dowex 1 × 4 (200 - 400 mesh), in chloride form. The elution was carried out as already

described. The reaction products obtained with S-phenylalanine, S-tryptophan and S-arginine were isolated by fractional crystallization.

S-Threonine complexes

The reaction products obtained in the reaction with S-threonine were eluted from the column with 0.05 M potassium chloride solution. The first zone, which was distinctly visible, was eluted after twenty days of elution; its eluate, after the separation of crystalline potassium chloride (by the same procedure as described for S-serine complexes), yielded $(-)$ ₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer in the form of reddish-yellow crystals. The crude product was recrystallized from 80% ethanol at 40°. The second zone, which was diffuse, was collected after forty to forty-five days of elution; its eluate, after concentration in a vacuum evaporator at room temperature, gave crystals of $(+)$ ₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomer which were also recrystallized from 80% ethanol. The remaining filtrate was treated in a way similar to that already described; from it $(-)$ ₅₈₉-*cis-cis-cis*-isomer of potassium dinitrobis(S-threoninato)cobaltate(III) was isolated in the form of reddish-orange crystals.

S-Methionine complexes

Complexes with S-methionine were isolated in a way similar to that described for S-threonine isomers. The first zone, which contained the $(-)$ ₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer of dinitrobis(S-methionato)cobaltate(III) ion, was eluted after seven to eight days. To the concentrated filtrate, obtained after the separation of solid potassium chloride, 96% ethanol was added in a volume ratio 1:2; on standing in a refrigerator for two to three days the solution gave a precipitate of the afore mentioned diastereoisomer in the form of small yellow crystals.

The second zone, containing *cis-cis-cis*-diastereoisomers of the S-methionine complex, was taken off the column after nine to eleven days of elution. These diastereoisomers could not be isolated since they isomerized in the course of the separation into the corresponding *cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer. However, their existence was proved by electronic spectroscopy.

The third zone was eluted after fifteen to eighteen days of elution with 0.1 M potassium chloride solution. The eluate, after being concentrated, was worked out in a way as already above described, and from it $(+)$ ₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomer was isolated in the form of small orange crystals. It was recrystallized from 80% ethanol at 50°.

S-Proline complex

In the reaction with S-proline we succeeded to isolate only the $(-)$ ₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomer of sodium and potassium dinitrobis(S-prolinato)cobaltate(III), respectively*.

The sodium salt was obtained by fractional crystallization from the reaction mixture upon addition of ethanol, and the potassium salt was isolated by the ion exchanger in the form of brownish-red plate crystals.

S-Phenylalanine complexes

In the reaction with S-phenylalanine, the reaction mixture, when cooled to room temperature, yielded a precipitate of $(+)$ ₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomer of sodium dinitrobis(S-phenylalaninato)cobaltate(III) in the form of orange needles. Concentration of the filtrate gave $(-)$ ₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomer of the same complex. Both diastereoisomers were recrystallized from water at 50°. The remaining filtrate was placed on a column (50 × 2 cm) containing 50 g of anionite Dowex 1 × 4 (200–400 mesh), in chloride form. The column was first eluted with distilled water and then with 2 M potassium chloride solution. On the column there appeared two zones. The first zone, containing the $(-)$ ₅₈₉-*cis-cis-cis*-diastereoisomer of the afore mentioned complex, was taken off from the column after twenty to twenty-five days of elution. From the eluate, after the separation of potassium chloride, this diastereoisomer was isolated in the form of crystalline reddish-yellow plates. The second zone was found to contain an additional amount of *cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomers.

* This complex was also obtained by direct synthesis in the following way: to a solution of 2.91 g (0.01 mol) of Co(NO₃)₂ · 6H₂O in 5 ml of water a solution of 2.3 g (0.02 mol) of S-proline in 5 ml of water containing 1.01 g (0.018 mol) of sodium hydroxide was added. A strong air-stream was passed through the reaction mixture in the course of four hours; after that, the reaction mixture was worked out as described in the indirect synthesis.

S-Tryptophan complexes

Both diastereoisomers of the *cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer of sodium dinitrobis(S-tryptophaninato)cobaltate(III) were isolated from the reaction mixture by fractional crystallization, whereby (+)₅₈₉-isomer was the first one that crystallized out in the form of small orange needles. Recrystallization was carried out from water at 50°.

*S-Arginine complexes**

(+)₅₈₉- And (-)₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-distereoisomers of dinitro(S-argininato)cobaltate(III) nitrite were obtained from the reaction mixture by fractional crystallization, in the form of reddish-orange crystals, whereby the (+)₅₈₉-isomer was the first that separated out. Recrystallization was carried out from water at 50°.

C. Chromatographic Investigation

Chromatography was carried out in a 50 · 22 cm cylinder, by ascending method, on Whatman No 1 paper strips (30 × 3 cm), and for chromatographic-densitometric measurements (Beckmann Analytrol Densitometer, Model RB) 4 · 30 cm paper strips were used. The chromatograms were developed with at least three different solvent-mixtures at room temperature. The solvent travelled about 22 cm; the detection of the spots was carried out by dipping the paper strips into ammonium sulphide solution. The obtained R_f-values are given in the Table II.

TABLE II
The R_f-values of the isomers of dinitrobis(aminoacidato)cobaltate(III) ion

Complex	Isomer	Solvent mixture					[α] _D ²² °
		A	B	C	D	E	
K[Co(S-ser) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	0.55	0.30	0.49	-	-	- 62°
	(-)- <i>cis-cis-cis</i>	0.41	0.18	0.24	-	-	- 331°
	(+)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	0.53	0.28	0.46	-	-	+ 276°
	(+)- <i>cis-cis-cis</i>	0.35	0.22	0.25	-	-	+ 231°
K[Co(S-thr) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	0.69	0.35	-	0.78	-	- 507°
	(+)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	0.64	0.35	-	0.77	-	+ 214°
	(-)- <i>cis-cis-cis</i>	0.51	0.24	-	0.65	-	- 175°
K[Co(S-met) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	-	0.73	0.44	0.83	-	- 136°
	(+)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	-	0.74	0.50	0.85	-	+ 136°
K[Co(S-pro) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	0.88	0.76	0.28	-	-	- 476°
Na[Co(S-fal) ₂ (NO ₂) ₂]	(+)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	-	0.81	0.80	0.90	-	+ 217°
	(-)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	-	0.81	0.80	0.90	-	- 250°
	(-)- <i>cis-cis-cis</i> (K-salt)	-	0.58	0.44	0.60	-	- 295°
Na[Co(S-trp) ₂ (NO ₂) ₂]	(+)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	-	0.78	0.90	0.80	-	+ 200°
	(-)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	-	0.78	0.90	0.80	-	- 250°
[Co(S-arg) ₂ (NO ₂) ₂]·NO ₂	(+)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	0.17	0.80	-	-	0.50	+ 260°
	(-)- <i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	0.15	0.80	-	-	0.47	- 490°

* Specific rotation of the isomers.

Solvent mixtures: A. Isopropanol-water-conc. HNO₃ (75:20:5, v/v/v); B. Ethanol saturated with 2M NaCl; C. Ethylacetate-ethanol-water² (50:30:20, v/v/v); D. n-butanol-water-conc. CH₃COOH (67:18:15, v/v/v); E. Methanol-water-conc. HNO₃ (75:20:5, v/v/v).

Time of development: A, 18 hours; B, 12 hours; C, 6 hours; D, 7 hours; E, 6 hours.

* The diastereoisomers were also obtained by direct synthesis in the form of nitrates in the following way: to a solution of 5.82 g (0.02 mol) of Co(NO₃)₂ · 6H₂O in 6 ml of water, a solution of S-arginine, prepared by dissolving 8.44 (0.04 mol) of S-arginine dichlorohydrate and 0.56 g (0.01 mol) of potassium hydroxide in 20 ml of water, was added. Then, a strong air stream was bubbled through the solution in the course of four hours, whereby a yellow-brown crystalline precipitate, consisting of a mixture of internal diastereoisomers of dinitrobis(S-argininato)cobaltate(III) nitrate, separated out. Recrystallization of this precipitate from water at 50° gave first (+)₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer of the above complex, and from the filtrate, on further concentration, the (-)₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer was isolated.

D. Optical Rotation

The optical rotation was measured on a Franz Schmidt & Heansch Polarimeter, Model S, Berlin. The measurements were carried out in a 10 cm cell, with aqueous solutions having concentrations ranging from 0.1 to 0.2 g in 100 ml. The obtained specific rotations are given in the Table II.

E. Electronic Spectra

Electronic absorption spectra in the visible and ultraviolet regions were recorded on a Perkin-Elmer 137 UV Spectrophotometer. Visible spectra were taken with 3×10^{-3} M aqueous solution, and spectra in the near UV and UV-region were run with solutions having concentrations of 3×10^{-4} and 3×10^{-5} M, respectively. A cell of 1 cm path length was used for recording spectra in the visible region, and a cell of 0.5 cm path length for spectra in the UV region. Absorption maxima and log ϵ values are given in Table III.

F. Infrared Spectra

Spectra in the infrared region were recorded on a Perkin-Elmer 137 and 337 Infracord Spectrophotometer using the potassium bromide disk technique. Some characteristic vibration frequencies of substances obtained in the present work are given in Table IV.

G. Proton Magnetic Resonance (PMR) Spectra

PMR spectra were recorded on a Varian Model HA-60. To obtain these spectra solutions of the substances in heavy water were made. The PMR spectra, together with methylenic shifts, of the isolated geometrical isomers of dinitrobis(S-serinato)cobaltate(III) ion are presented in Fig. 1.

H. Circular Dichroism Spectra

CD spectra were measured on a Roussel-Jouan Dichrograph, Model CD 185. The measurements were carried out with aqueous solutions having a concentration of 0.01 g in 10 ml of water. CD spectra of some optical diastereoisomers of dinitro(S-aminocarboxylato)-cobaltate(III) complexes are given in Fig. 2.

RESULTS AND DISCUSSION

As seen from the Experimental, the reactions of hexanitrocobaltate(III) ion with investigated substituted aminocarboxylic acids, in molar ratio 1 : 2 at temperatures between 35° and 50°, take place in a way analogous to that described for earlier investigated unsubstituted aminocarboxylic acids². In these reactions four out of six nitro groups of hexanitrocobaltate(III) ion are substituted with two aminocarboxylato ligands, thus giving rise to the corresponding alkali dinitrobis(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) complexes:



(M^I represents sodium and potassium, respectively, and S-Am represents bidentate aminocarboxylato ligands of S-serine, S-threonine, S-methionine, S-proline, S-phenylalanine and S-tryptophan, respectively).

In contrast to the unsubstituted and substituted aminocarboxylic acids, which give rise to complex compounds of anionic type, in the reaction with S-arginine, under similar experimental conditions, a complex of cationic type is formed, *i.e.* dinitrobis(S-argininato)cobalt(III) nitrite:



From all aforesaid it might be concluded that the substituted aminocarboxylic acids are coordinated to cobalt(III) ion as bidentate ligands, although some

of them contain more than two electron-donor atoms, *i.e.* in addition to amino and carboxylic groups they contain either hydroxyl group (S-serine and S-threonine), or thiol group (S-methionine), or guanidino group (S-arginine). Which two of these three groups are coordinated to the central ion in the course of the reaction has been established by comparing the visible and ultraviolet spectra of the obtained complexes with the electronic spectra of earlier described complexes with unsubstituted monoamino monocarboxylic acids, as well as by analysing their infrared spectra.

As seen from Table III, the electronic spectra of the obtained isomers of dinitrobis(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) complexes with S-methionine, S-tryptophan and S-arginine, respectively, are identical with the electronic spectrum

TABLE III
Absorption maxima λ (m) and $\log \epsilon$ of the geometrical isomers of dinitrobis(aminocarboxylato)cobalt(ate)(III) ion

Complex	Isomer	λ_1	$\log \epsilon_1$	λ_2	$\log \epsilon_2$	λ_3	$\log \epsilon_3$
$[\text{Co}(\text{S-ser})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	468	2.32	534	3.50	250	4.30
	<i>cis-cis-cis</i>	480	2.28	534	3.49	250	4.33
$[\text{Co}(\text{S-thr})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	468	2.34	534	3.50	250	4.34
	<i>cis-cis-cis</i>	480	2.34	534	3.54	250	4.30
$[\text{Co}(\text{S-ser})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	468	2.34	534	3.50	250	4.34
$[\text{Co}(\text{S-pro})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	472	2.34	538	3.45	252	4.34
$[\text{Co}(\text{S-val})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	468	2.30	534	3.50	252	4.30
	<i>cis-cis-cis</i>	480	2.32	534	3.54	252	4.28
$[\text{Co}(\text{S-try})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	468	2.30	534	3.48	252	4.30
$[\text{Co}(\text{S-arg})_2(\text{NO}_2)_2]^+$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	468	2.30	534	3.48	250	4.31
	<i>cis-cis-cis</i>	468	2.29	534	3.56	250	4.42
$[\text{Co}(\text{gly})_2(\text{NO}_2)_2]^-$	<i>cis</i> (NO ₂)- <i>trans</i> (N)	468	2.27	534	3.60	250	4.28
	<i>cis-cis-cis</i>	480	2.27	534	3.60	250	4.28

of *cis*-(NO₂)-*trans*(N)-isomer of dinitrodiglycinatocobaltate(III) complex, whose geometrical configuration has been earlier established². These results have been confirmed by X-ray structural analysis of the (+)₂₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer of dinitrobis(S-argininato)cobalt(III) complex³. However, in the reaction with S-serine and S-threonine, in addition to the corresponding diastereoisomers of *cis*(NO₂)-*trans*(N)-geometrical configuration, we isolated also diastereoisomers which exhibit the same electronic spectrum as the *cis-cis-cis*-isomer of dinitrodiglycinatocobaltate(III); and on this basis they were assigned the *cis-cis-cis*-configurations².

On the basis of these data it might be concluded that the above mentioned aminocarboxylic acids are also coordinated to the central atom as bidentate five-membered chelate ligands through the α -amino group nitrogen and carboxylic group oxygen, whereby other electron-donor groups do not take part in the coordination. The positions of the absorption bands in the infra-red spectra of coordinated and noncoordinated amino acids also support these conclusions.

As seen from Table IV, the absorption maxima of the obtained diastereoisomers of potassium dinitrobis(S-serinato)cobaltate(III) complex, appearing in the infrared spectrum at 1630 and 1340 cm⁻¹, correspond to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylic group. These maxima are shifted with respect to the corresponding maxima of noncoordinated S-serine, which

appear at 1600 and 1470 cm^{-1} . Analogous shifting is also observed in the infra-red spectra of S-threonine complexes. Contrary to these findings, the absorption maxima due to the stretching asymmetric vibrations of the α -hydroxyl groups present in the S-serine complex, appear at the wavenumbers (3425 cm^{-1}) which are very close to those noncoordinated S-serine (3430 cm^{-1}). Inspection of mole-

TABLE IV
Vibrational frequencies of geometrical and optical isomers of dinitrobis(S-aminoacidato)cobalt(ate)(III) complexes

Complex	Isomer	Type of vibration						
		OH val.	NH val.	COO- as.val.	NO ₂ as.val.	COO- sim.val.	NO ₂ sim.val.	NO ₂ def.
K [Co(S-ser) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	3440(j) 3232(j)	3335(j)	1630(vj)	1430(vj)	1340(vj)	1300(s)	815(sr)
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	3420(j)	3264(j) 2924(j)	1630(vj)	1418(vj)	1340(j)	1310(j)	830(s)
	(-)-cis-cis-cis	3460(j)	3320(j) 3110(j)	1630(vj)	1425(j) 1400(s)	1340(j)	1300(vj)	832(s) 820(sr)
	(+)-cis-cis-cis	3460(j)	3280(j) 3220(sr) 3120(s)	1630(vj)	1425(vj)	1340(j)	1310(s)	832(j) 825(j)
K [Co(S-thr) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	3420(j)	3300(j) 3230(s) 3120(s)	1625(vj)	1420(vj)	1340(s)	1295(j)	822(sr) 808(sr)
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	3420(j)	3310(j) 3230(sr)	1625(vj)	1420(vj)	1340(s)	1290(j)	820(sr) 805(sr)
	(-)-cis-cis-cis	3440(j)	3260(j) 3120(sr)	1630(vj)	1420(vj)	1340(s)	1310(j)	830(sr) 820(sr)
K [Co(S-met) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3280(j) 3220(j)	1625(vj)	1420(vj)	1340(j)	1300(j)	818(j)
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3290(j) 3220(j)	1630(vj)	1420(vj)	1340(sr)	1300(j)	828(sr) 818(j)
K [Co(S-pro) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3400(j) 3280(j) 3180(sr)	1620(vj)	1400(j)	1380(s)	1300(sr)	830(sr) 822(sr)
Na [Co(S-fal) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3300(j) 3240(s)	1640(vj)	1430(j)	1380(s)	1300(sr)	820(sr)
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3300(j) 3220(s)	1640(vj)	1430(j)	1380(s)	1300(sr)	820(sr)
	(-)-cis-cis-cis	-	3300(j)	1640(vj)	1430(j)	1380(s)	1300(sr)	820(sr)
Na [Co(S-trp) ₂ (NO ₂) ₂]	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3280(j) 3120(s)	1630(vj)	1420(j)	1340(sr)	1300(sr)	820(sr)
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3280(j) 3120(s)	1630(vj)	1420(j)	1340(sr)	1300(sr)	820(sr)
[Co(S-arg) ₂ (NO ₂) ₂].NO ₂	(-)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3190(j)	1640(vj)	1410(j)	1380(sr)	1300(sr)	840(sr) 820(sr)
	(+)-cis(NO ₂)-trans(N)	-	3180(j)	1640(vj)	1412(j)	1380(sr)	1300(sr)	840(sr) 820(sr)

Band intensity: vj = very strong; j = strong; sr = medium; s = weak.

cular models shows that the coordination of all three ligators with the central atom would give rise to angle strain in the ligand, and this might be taken as an explanation of the fact that S-serine and S-threonine behave as bidentate ligands. The coordination involves the amino group and the carboxylate anion, although a five-membered ring might be formed by the coordination of the amino group and the deprotonated hydroxyl group, too. However, the extremely slight acidic character of the hydroxyl group (pK_a about 15.5)⁴ renders such a coordination in slightly alkaline solutions (experimental conditions used) very unfavourable. Contrary to that, some recent investigations⁵ have shown that, in the case of copper (II) complexes with α -amino- β -hydroxy-carboxylic acids, such a coordination is even favoured in strongly alkaline conditions. Finally, the fact that the coordination does not involve the alkoxy oxygen and the carboxylic group, might be explained by the difference in the chelate ring size; in the case of the latter coordination,

S-serine and S-threonine would give rise to six-membered chelate rings which are less stable than the five-membered chelate rings⁶, which would be formed in the cases of other two possible ways of coordination. The instability of the rings larger than the five-membered chelate ring might be taken as an explanation of the fact that neither the thiol group of S-methionine, nor the guanidino group of S-arginine, nor the imino group of S-tryptophan indol ring, are coordinated to the central atom.

By means of the reactions with S-proline and S-phenylalanine, which contain bulky substituents, it has been established that steric factors do not prevent investigated substitution reactions, since the expected corresponding *cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomers have also been obtained (in the case of S-phenylalanine the *cis-cis-cis*-isomer of the dinitrobis(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) ion, has also been isolated).

The assigned geometrical configurations of the obtained isomers are also supported by PMR spectra of *cis*(NO₂)-*trans*(N)- and *cis-cis-cis*-isomer of dinitrobis(S-serinato)cobaltate(III) ion. The three geometrical isomers of dinitrobis(S-aminocarboxylato)-cobaltate(III) ion which contain two nitro groups in the *cis*-position² possess different molecular symmetries. Two of them (*trans*(N)- and *trans*(O)) have C₂ molecular symmetry, and third (*cis-cis-cis*-) isomer has C₁ molecular symmetry. Accordingly, the first two isomers have two equivalent chelate rings of coordinated amino carboxylic acids. In the case of the third isomer these chelate rings are nonequivalent. On this basis it should be expected that the PMR spectra of *cis*(NO₂)-isomers having C₂ molecular symmetry would be less complicated than the corresponding PMR spectra of *cis*(NO₂)-isomers possessing C₁ molecular symmetry. Figure 1 shows the PMR spectra of isolated

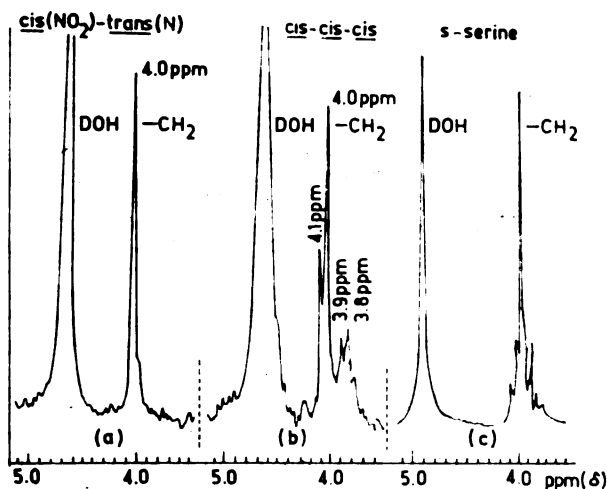


Figure 1. Methylene proton resonances of *cis*(NO₂)-*trans*(N) (a) and *cis-cis-cis* (b) geometrical isomers of dinitrobis(S-serinato)cobaltate(III) ion, and S-serine (c).

cis(NO₂)-*trans*(N)- (a) and *cis-cis-cis*-isomer (b) of potassium dinitrobis(S-serinato)cobaltate(III) complex; the obtained spectra exhibit absorption peaks which are in agreement with theoretically expected PMR signal values. In the case of

cis(NO₂)-*trans*(N)-isomer both the chelate rings of bidentately coordinated S-serine are equivalent, *i.e.* they have similar chemical environment, and therefore they give rise to the same PMR absorption peak at 4.02 ppm (Fig. 1, (a)). In the case of *cis-cis-cis*-isomer [Co(S-ser)₂(NO₂)₂]⁻ion, on account of non-equivalent chelate rings of coordinated S-serine, one might expect the splitting of the PMR absorption peak due to methylene protons; in fact, the splitting has been observed [Fig. 1(b)]. Both split peaks appear as doublets, since both methylene protons have different chemical environments; this might easily be seen from inspection of molecular models.

The absolute configuration of isolated *cis*(NO₂)-*trans*(N)-optical isomers has been determined on the basis of X-ray structural analysis and CD spectra of complex compounds obtained (Fig. 2). Taking into account the established Λ -absolute

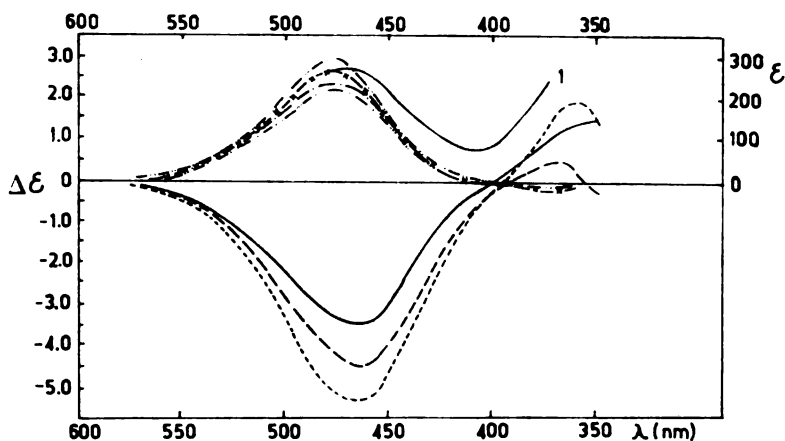


Figure 2. Electronic absorption (1) and CD spectra of *cis*(NO₂)-*trans*(N) isomer of (—)₅₈₉-K[Co(S-ser)₂(NO₂)₂]·2H₂O (---), (—)₅₈₉-K[Co(S-thr)₂(NO₂)·H₂O (- - -), (+)₅₈₉-K[Co(S-met)₂(NO₂)₂] (×-×), (+)₅₈₉-[Co(S-arg)₂(NO₂)₂]NO₃ (- · · -), (-)₅₈₉-K[Co(S-pro)₂(NO₂)₂] (—), (+)₅₈₉-Na[Co(S-fal)₂(NO₂)₂] (- · · -), (+)₅₈₉-Na[Co(S-trp)₂(NO₂)₂] (- · · · -).

configuration of the (+)₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-internal diastereoisomer of dinitro-bis(S-argininato)cobalt(III) ion³, and comparing its CD spectrum with the corresponding spectra of investigated *cis*(NO₂)-*trans*(N)-optical isomers, we have determined the absolute configurations of other *cis*(NO₂)-*trans*(N)-dinitro-bis(S-amino-carboxylato)cobaltate(III) ions, obtained in this paper. In view of the fact that *cis*-dinitro-bis(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) ions have the same ligand field as the investigated (+)₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-isomer of dinitro-bis(S-argininato)-cobalt(III) ion, we have assumed that (+)₅₈₉-*cis*-(NO₂)-*trans*(N)-isomers of investigated dinitro-bis(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) ions, exhibiting the same sign of the Cotton effect as the argininato complex, would have the same absolute configuration. On this basis these isomers have been assigned the Λ -absolute configuration (Fig. 2). It is evident that the corresponding (—)₅₈₉-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomers, which exhibit a negative Cotton effect in the region of the first CD band, would have Δ -absolute configuration (Fig. 2).

Since the investigated dinitro(S-aminocarboxylato)cobaltate(III) complexes contain optically active chelate ligands, it might be expected that stereoselective or stereospecific effects take place in the course of their preparation. On the basis of the obtained yields of diastereoisomeric pairs, which are presented in Table I, it might be concluded that these effects are operating in the case of *cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomers. It has been established that (+)₅₀₀-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomers of investigated complexes, having Λ-absolute configuration (except in the case of S-threonine and S-proline) are obtained in a higher yield, *i.e.* their formation is favoured with respect to the formation of Δ-(—)₅₀₀-*cis*(NO₂)-*trans*(N)-diastereoisomers.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support, and to Dr. Ružica Tasovac and Mrs. Zorica Lukanić for elemental microanalyses; thanks are also due to Mr. P. Radivojić for help in the preparation of the manuscript, and to Dr. Gunner Borch (The Technical University of Denmark) for the CD spectra.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ РЕАКЦИЈА ХЕКСАНИТРО-КОБАЛТАТА(III)
С АМИНО-КИСЕЛИНАМА. XI РЕАКЦИЈЕ СА СУПСТИТУИСАНИМ α-АМИНО-
КАРБОНСКИМ КИСЕЛИНАМА

БЕДРИ А. КАМБЕРИ

*Хемијско-технолошки институт, Природно-математички факултет, Универзитет
у Приштини, 38000 Приштина,*

МИЛЕНКО Б. ВЕЛАП и ТОМИСЛАВ Ј. ЈАЊИЋ

*Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет
у Београду, 11001 Београд*

Описано је добивање и стереохемија динитро-бис(S-амино-ацидато)-кобалт(ат)(III)-комплекса са следећим супституисаним моноамино-монокарбонским киселинама: S-серином, S-треонином, S-метионином, S-пролином, S-фенил-аланином, S-триптофаном, односно S-аргинином. При томе је утврђено да се у току реакције врши нуклеофилна супституција четири од шест присутних нитро-група у комплексном јону хексанитро-кобалтата(III) бидентатним аминокиселинским лигандима поменутих аминокиселина и на тај начин се добивају *cis*(NO₂)-*trans*(N)- и *cis-cis-cis*-дијастереоизомери динитро-бис(S-амино-ацидато)-кобалт(ат)(III)-комплекса. Геометријска изомерија добивених комплекса одређена је њиховим разлагањем у унутрашње дијастереоизомере и анализом њихових електронских и PMR спектра. Такође су снимани и анализирани и инфрацрвени спектри изолованих једињења. Апсолутне конфигурације изолованих *cis*(NO₂)-*trans*(N)-оптичких изомера динитро-бис(S-амино-ацидато)-кобалт(ат)(III)-јонова утврђене су помоћу њихових циркуларно-дихроичних спектра. Поред тога, разматран је и однос између добивених апсолутних конфигурација и стереоселективних, односно стереоспецифичних ефеката.

(Примљено 3. октобра 1977)

REFERENCES

1. M. B. Čelap, T. J. Janjić, and P. N. Radivojša, *Rev. Chim. min.*, **10**, 607 (1973)
2. M. B. Čelap, S. M. Nešić, M. J. Malinar, T. J. Janjić and P. N. Radivojša, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **39**, 559 (1974)
3. W. H. Watson, D. R. Johnson, M. B. Čelap, and B. A. Kamberi, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 591 (1972)
4. A. Albert and E. P. Serjeant, „*The Determination of Ionization Constants*”, Chapman and Hall Ltd., London 1962, p. 86
5. T. J. Janjić, L. B. Pfenndt, and M. B. Čelap, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **40**, 469 (1975)
6. H. J. Emeleus and J. S. Anderson, „*Modern Aspects of Inorganic Chemistry*”, D. Van Nostrand Company, Inc., New York 1962, p. 153.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ОЛОВА ПОМОЋУ КАЛИЈУМ-ДИХРОМАТА УЗ КАПЉУЋУ ОЛОВО-АМАЛГАМСКУ ИНДИКАТОРСКУ ЕЛЕКТРОДУ

ОЛГА С. ВИТОРОВИЋ и ДЕЈАН Д. ПОЛЕТИ

*Завод за аналитичку хемију, Технолошко-хемијски факултет Универзитета у Београду,
и.бр. 494, 11001 Београд*

(Примљено 23. јуна 1977; ревидирано 31. октобра 1977)

У овом раду олово је одређивано потенциометријски уз капљућу Рб-амалгамску електроду. Показано је да се Рб-амалгамска електрода може са успехом користити као индикаторска електрода за одређивање олова у опсегу концентрација 10^{-3} до $0,5 \text{ mol/l}$. Добијени резултати су статистички обрађени и средња грешка се кретала од $-0,68\%$ до $-1,83\%$. Титрациона крива има диференцијални облик, који олакшава одређивање завршне тачке титрације. Овакав облик криве је последица промене карактера саме електроде у еквивалентној тачки.

Металну оловну електроду, као индикаторску електроду, није могуће применити за потенциометријско одређивање олова јер није реверсибилна и не даје репродуктивне резултате. Утврђено је¹ да се метална оловна електрода током титрације превлачи слојем оксида, хидроксида или основне соли из раствора и тако прелази у електроду II врсте. До сада су се као индикаторске електроде за потенциометријско одређивање олова користиле микроживина, кадмијумова, платинска, капљућа живина и феро-фери цијанидна електрода².

Проучавајући капљуће амалгамске електроде у једном од наших ранијих радова³ систематски смо испитали и особине Рб-амалгама и доказали да $1,5\%$ -ни капљући амалгам олова показује реверсибилно понашање у растворима кореспондентних јонова све до концентрација $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Такође је доказано да исти овај амалгам показује квази-реверсибилно понашање у растворима електропозитивнијих јонских врста од олова⁴.

На основу ових испитивања претпоставили смо да се капљућа Рб-амалгамска електрода може са успехом користити као индикаторска електрода при потенциометријском одређивању олова, јер се потенцијал на овој електроди скоро тренутно успоставља.

Совјетски аутори, Аманжолова и Атчибаев², применили су Рб-амалгамску електроду као индикаторску електроду при потенциометријској титрацији олова натријум-карбонатом. Међутим, они користе стационарну електроду, која се налази на дну суда у коме се изводи титрација, тако да током рада наилазе на врло велике техничке проблеме.

Користећи искуства ових аутора, ми смо титрисали олово натријум-карбонатом али не уз стационарну већ уз капљућу Рб-амалгамску електроду. Добили смо врло добре титрационе билогаритамске криве, са изванредно израженом променом потенцијала (око 120 mV) у еквивалентној тачки. Грешке су биле у границама дозвољених грешака у волуметрији.

Размишљајући о проширивању могућности овог начина одређивања и на друга титрациона средства, дошли смо на идеју да би исто тако добре резултате морао да да и калијум-дихромат као титрант с обзиром на мали производ растворљивости Рb-хромата.

Крива титрације олова калијум-дихроматом, добијена праћењем промене потенцијала капљуће Рb-амалгамске електроде, својим обликом заслужује посебну пажњу. Обично се при одређивању завршне тачке титрације потенциометријским путем, код таложних реакција, добија билогаритамска титрациона крива. Завршна тачка титрације одређује се или из превојне тачке овако добијене криве или цртањем првог или другог извода.

Крива титрације олова раствором калијум-дихромата има међутим, већ облик диференцијалне криве чиме је убрзано и олакшано одређивање завршене тачке титрације.

Због овако изузетно повољног облика криве и врло лаког учачавања завршне тачке титрације, циљ нашег рада је био да се испита и разради метода потенциометријског одређивања олова калијум-дихроматом уз капљућу Рb-амалгамску электроду као индикаторску электроду. То је значило утврдити опсег концентрација олова у коме је могуће применити методу као и испитати тачност и прецизност резултата.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

За наведена испитивања употребљен је капљући амалгам олова чији потенцијал у односу на стандардни потенцијал нормалне водоничне електроде износи⁶ $-0,126$ V. Амалгам је припремљен растварањем оловне фолије у живи до концентрације 1,5 теж. %, загревањем на воденом купатилу⁶. Употребљено олово било је р.а. а жива је била три пута дестилисана.

Раствори олово-нитрата и калијум-дихромата били су припремљени од р.а. хемикалија на уобичајен начин, а у концентрацији од 1M.

За потенциометријску титрацију оловних јонана раствором калијум-дихромата, припремљени су раствори тачно одређених концентрација разблаживањем основног раствора дестилованом водом у мерном суду. Потенцијали су мерени у односу на засићену каломелову электроду.

Одговарајуће запремине узимане су стандардизованом пипетом и у пехару за титрацију разблаживане дестилованом водом до 100 ml, тако да су концентрације по олову износиле: $0,5$, $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $1,25 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1,25 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ M. Титрант је додаван из стандардизоване бирете од 25 односно 50 ml. Раствори су мешани магнетном мешалицом а кисеоник из раствора није истериван ни пре ни током титрације Све титрације су извођене на собној температури.

Са овим уређајем могуће је вршити потенциометријску титрацију на уобичајен начин. Потенцијална разлика између индикаторске и референтне електроде очитавана је на рН-метру Radiometer 22 са тачношћу ± 2 mV.

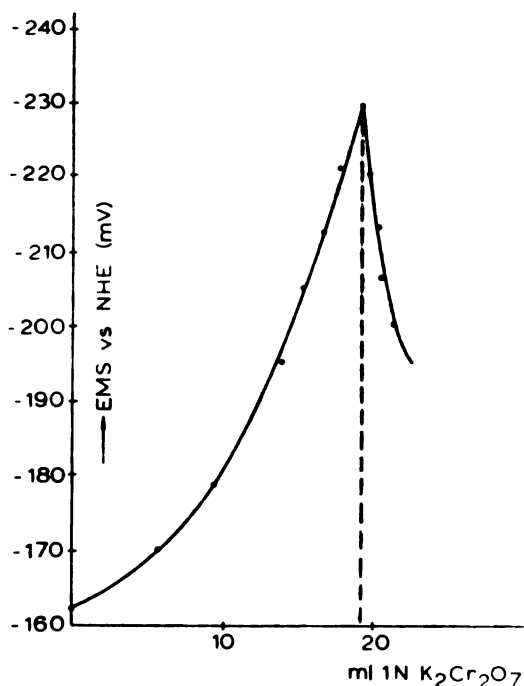
Висина суда са амалгамом у апаратури подешавана је тако да сваке четири секунде падне по једна кап. Због промене величине и откидања капи игла на инструменту је осциловала у интервалу од десетак милivolти, па је очитивање потенцијала вршено у тренутку откидања капи тј. када је потенцијал најнегативнији.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На слици 1 приказана је крива титрација раствора олова раствором калијум-дихромата, када је концентрација олова износила 10^{-2} M. Криве добијене за остале концентрације олова, имале су сличан ток.

Из дијаграма се види да током титрације долази до негативирања потенцијала све до еквивалентне тачке а одмах затим до позитивирања и то доста наглог.

Јасно је да је Pb-амалгамска електрода у еквивалентној тачки променила свој карактер.



Слика 1 Figure

Крива титрација оловних јонова раствором калијум-дихромата

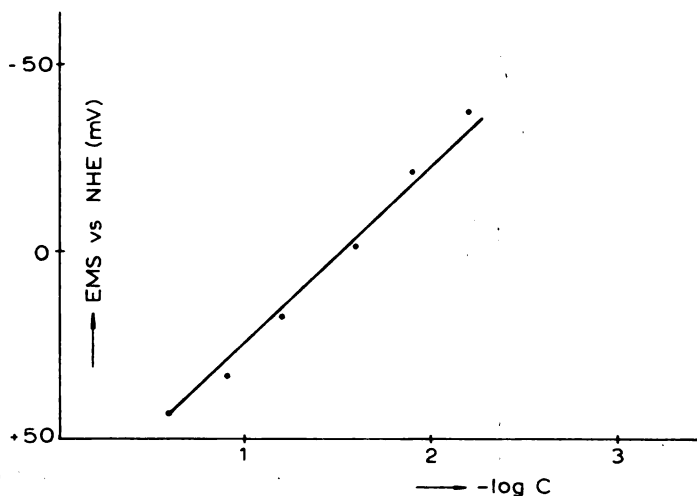
Titration curve of lead ions with potassium dichromate solution

До еквивалентне тачке ова електрода се понашала као реверсибилна метална електрода чији се потенцијал, са смањењем концентрације Pb^{2+} јонова у раствору, сходно Нернстовом изразу, негативирао. Међутим, после еквивалентне тачке ова електрода се понаша као корозиона-негавнотежна електрода, чији је потенцијал одређен концентрацијом олова у приелектродном слоју, насталом оксидацијом олова из амалгама вишком дихроматног јона. Значи, да после еквивалентне тачке долази до корозије Pb-амалгама бихроматним јоновима, што је сасвим могуће јер се титрација изводи у киселој средини (pH око 4), а редокс потенцијал $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ износи +1,33 V што је знатно позитивнији потенцијал од потенцијала Pb-амалгама који износи -0,126 V.

Према томе, после еквивалентне тачке ова електрода постаје квази-реверсибилна у односу на концентрацију дихроматних јонова, а како се ова повећава долази и до позитивирања потенцијала.

Овакво квази-реверсибилно понашање Pb-амалгамске електроде у растворима дихроматних јонова, потврђено је и експериментално. Мерењем потенцијала амалгамске електроде у растворима различитих концентрација дихромата и цртањем $E-\log C$ дијаграма, добија се права са нагибом од 34 mV по декади концентрације, што је у сагласности и са теоријским нагибом од 30 mV за двоелектронску измену (слика 2).

Овом методом је са успехом одређивано олово у опсегу концентрација од $0,5$ до $1 \cdot 10^{-3}$ mol Pb/l. У растворима у којима је концентрација олова била $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l у близини еквивалентне тачке није долазило до промене потенцијала тако да је титрациона крива у том делу имала један



Слика 2 Figure

Промена потенцијала Pb-амалгамске електроде у функцији концентрације $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ јонова

Potential of the Pb-amalgam electrode as function of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ion concentration

ТАБЛИЦА I TABLE

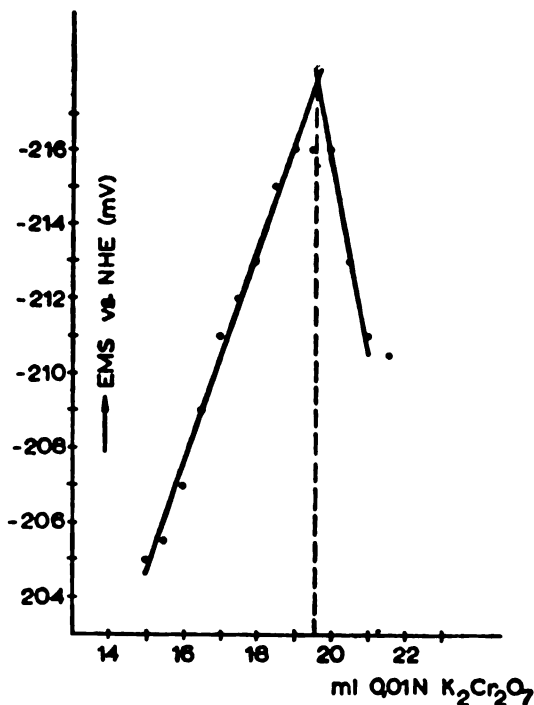
Титрација олова калијум-дихроматом уз капљућу Pb-амалгамску индикаторску електроду

Titrations of lead by potassium dichromate with dropping Pb-amalgam indicator electrode.

Конц. Pb Conc. Pb (mol/l)	Узето Pb Taken Pb (mg)	Нађено Pb Found Pb (mg)	Број титрација No. of titrations	Средња грешка Avg. error (%)	$\pm \sigma$	$\pm \sigma_m$	$\pm G_{rel}$
0,5	2052	2016	10	-1,75	7,85	2,49	0,39
$1 \cdot 10^{-1}$	2050	2020	12	-1,75	10,2	2,94	0,51
$5 \cdot 10^{-2}$	1026	1014	11	-1,17	8,8	2,6	0,87
$2,5 \cdot 10^{-2}$	513,0	506,6	12	-1,25	1,61	0,46	0,32
$1,25 \cdot 10^{-2}$	256,5	251,8	10	-1,83	1,68	0,53	0,67
$1 \cdot 10^{-2}$	205,2	202,6	10	-1,27	0,70	0,22	0,35
$5 \cdot 10^{-3}$	102,6	101,9	9	-0,68	0,58	0,19	0,57
$2,5 \cdot 10^{-3}$	51,3	50,9	10	-0,78	0,23	0,072	0,45
$1,25 \cdot 10^{-3}$	25,6	25,8	9	+0,78	0,32	0,11	1,24
$1 \cdot 10^{-3}$	20,5	21,0	13	+2,40	0,56	0,16	2,67

плато—заравњење. У том случају еквивалентна тачка је одређивана графички, постављањем правих кроз неколико тачака пре и после платоа у чијем је пресеку оцртавана еквивалентна запремина (слика 3).

Код овако ниских концентрација олова изгледа да су корозионе струје нечистоћа упоредиве са основном струјом измене, тако да у знатној мери маскирају утицај опадања основне струје са током титрације.



Слика 3 Figure
Крива титрације Pb²⁺ јонова
концентрације 10⁻³ mol/l
раствором калијум-дихро-
мата
Titration curve of a 10⁻³ mol
Pb²⁺/l solution with potassium
dichromate

Добијени резултати су статистички обрађени и приказани у табlici I. Средња грешка се креће од -0,68% до -1,83% изузев за најразблаженији раствор када је износила +2,4%. Статистичком анализом одредили смо стандардна одступања и утврдили прецизност одређивања која се креће од ±0,32% до ±1,24%, док је нешто мања код најразблаженијих раствора.

Из изложених резултата се види да се Pb-амалгамска електрода показала као врло добра индикаторска електрода за потенциометријско одређивање олова калијум-дихроматом, када се олово налази у раствору у концентрацијама већим од 10⁻³ mol/l.

SUMMARY

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF LEAD BY POTASSIUM DICHROMATE TITRATION WITH DROPPING Pb-AMALGAM INDICATOR ELECTRODE

OLGA S. VITOROVIĆ and DEJAN D. POLETI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade

Lead was determined potentiometrically with a dropping lead-amalgam electrode. It was shown that the Pb-amalgam electrode can be satisfactorily used as an indicator electrode for the determination of lead in the concentration range of 10^{-3} to 0.5 mol/dm^3 . The average error of determination was found to be in the range -0.7 to -1.8 per cent. The titration curve has a differential shape which make the determination of the titration end-point easier. The shape of the curve is due to the change of the character of the electrode in the equivalence point.

(Received 23 June 1977; revised 31 October 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Таньковцев, *Ж. прикл. хим.*, **30**, 1090 (1957)
2. Ц. Е. Аманжолова, А. К. Атчибаев, *Изв. Акад. Наук Казах. ССР, Сер. хим.*, No 6, 5 (1967)
3. О. С. Виторовић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 397 (1975)
4. О. С. Виторовић, *Ibid.*, **42**, 357 (1977)
5. W. M. Latimer, „*Oxidation Potentials of Elements*”, Prentice Hall, Inc., New York 1952
6. А. N. Puschin, *Z. anorg. Chem.*, **36**, 201 (1903)

COPPER LEACHING FROM CHALCOPYRITE ORE. III. KINETIC EQUATION FOR CHALCOPYRITE LEACHING

FILIMENA A. POPOSKA and ALEKSANDAR N. GRIZO

Institute of Chemical and Control Engineering, Faculty of Technology, University of Skopje, YU-91001 Skopje

(Received 22 September 1977)

On the basis of experimental results concerning chalcopryrite leaching, a model was lead out enabling to determine the quantity of chalcopryrite which will be leached in a period longer than the duration of the experiment. The equation is concerned with the release of chalcopryrite from the mineral surface. The equation could be considered as typical for leaching of primary chalcopryrite ore, and is experimentally confirmed in all the investigated cases^{2,3}.

INTRODUCTION

In previous two papers^{2,3} concerning the leaching of copper from chalcopryrite ore, it has been pointed out that a mixed kinetics model characterizes the leaching. This could be expressed as

$$k_1 c + k_p c^2 = t. \quad (1)$$

The Eq. (1) which represents a form of the Wagner-Grünwald equation¹, enables an easy determination of the linear and parabolic constants, and accordingly the type of the kinetics.

From the Wagner-Grünwald equation it follows that at certain time t the entire copper content in the ore could be leached out, which cannot happen in reality.

On Fig. 1 several representative curves from our earlier published results^{2,3} are plotted, showing the release of copper from chalcopryrite ore with time.

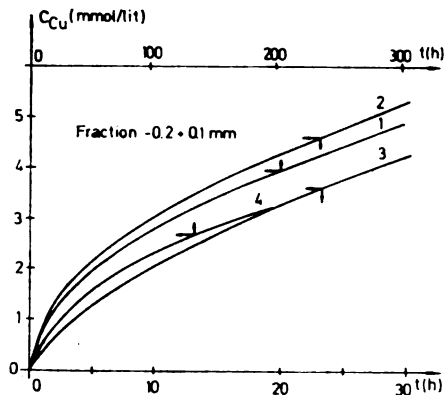


Fig. 1. Plot of C_{Cu} vs. time. 1) Leaching with alternate cycle of agitation and oxidation (6% H_2SO_4). 2) Leaching with 2% H_2SO_4 and addition of ferric sulfate. 3) Leaching with mixture of H_2SO_4 and HNO_3 1 : 1 (2% total). 4) Leaching with sulfuric acid at pH 1.0

The curves do not give any information concerning the further course of the leaching. According to them, it cannot be concluded in which time period the obtained dependence will be in effect.

The mineralogical analyses of the investigated samples before and after the leaching, showed a minimum penetration of the leaching solution into the ore particles of about one μm depth. It could be concluded that all the released copper in the solution practically arises from the surface of the particles. The chemical analysis of the leached samples was in accordance with the mineralogical analysis.

The analysis of the particle size distribution has shown practically no difference before and after leaching, as far as the smallest fractions are concerned. Accordingly, the area exposed to the leaching solution could be considered as constant.

We come to the conclusion that in such a case the best way to express the release of chalcopyrite would be to follow the time change of the ratio:

$$\frac{C_p}{C_{p_0}} = \frac{\text{chalcopyrite quantity unleached}}{\text{initial chalcopyrite content}} \quad (2)$$

Analyzing in this way all the previous cases, a dependence expressed by a curve, as it is shown in Fig. 2, was obtained. The shape of the curve indicates an exponential function, which shows that infinite time is necessary for all the quantity of copper to be leached. By linearization of the obtained data in the plot $\log(C_p/C_{p_0})$ against time t , a dependence shown in Fig. 3 could be obtained.

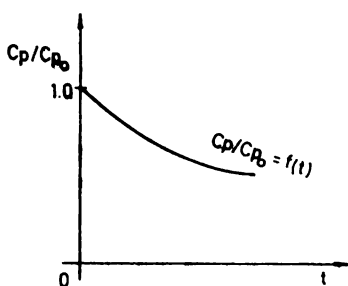


Fig. 2

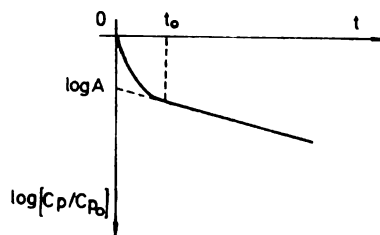


Fig. 3

From Fig. 3 it follows that after a time t_0 a linear dependence is obtained, but the line does not pass through the origin. Consequently, the obtained dependence does not correspond to the type

$$\log(C_p/C_{p_0}) = at$$

or

$$(C_p/C_{p_0}) = e^{-bt} \quad (3)$$

for the whole course of the curve from Fig. 2.

However, by a linearization of the curve from Fig. 3 in the plot $\log(C_p/C_{p_0} - at) = f(t)$, a straight line appears which passes through the origin and encompasses all the experimental data. The obtained straight line is shown on Fig. 4.

The so obtained analytical expression showing the chalcopyrite consumption as a function of time could be expressed as

$$C_p/C_{p_0} = at + e^{-bt} \tag{4}$$

where a and b are experimental constants.

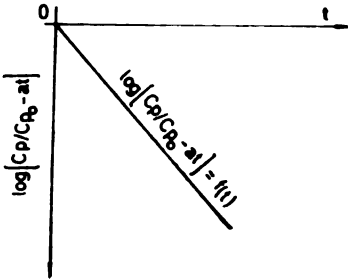


Fig. 4

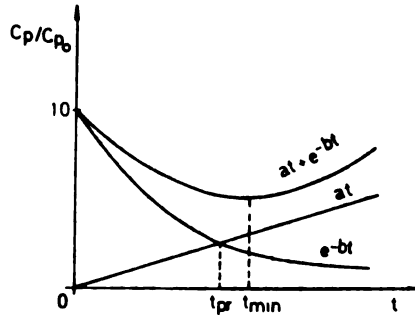


Fig. 5

The equation (4) obtained in such a way follows the whole course of the curve $C_p/C_{p_0} = f(t)$, and describes the chalcopyrite consumption during the time of the experiment.

Plotting the Eq. (4) two dependences were obtained, as shown on the Fig. 5. With time, the term at increases, while the term e^{-bt} decreases. By adding the values for different times, a new cumulative curve was obtained, characterized by a minimum.

As it is known, exponential functions are characteristic for first order rates. Accordingly, if at becomes very small, the Eq. (4) will represent a first order kinetics for the release of chalcopyrite. In that case, ratio C_p/C_{p_0} will decrease rapidly, and the term at could be considered as a resistance to the chalcopyrite dissolution. The linear dependence of this term can be thus explained by the layer of the reaction products around the particle which increases proportionally to the leached chalcopyrite.

The case $at = e^{-bt}$ corresponds to the period when the surface reaction rate and the diffusion rate become equal in the overall kinetics of the process.

Taking the derivative of the dependence $C_p/C_{p_0} = f(t)$ with respect to time and equating it with zero, it results in

$$0 = a - b e^{-bt}. \tag{5}$$

From the above expression it follows

$$t_{extr} = t_{min} = -\frac{1}{b} \ln(a/b). \tag{6}$$

The times of the minimum and of the crossing should not necessarily coincide always. According to the values of a and b , the minimum will move to the left or to the right of the crossing. The times of minimum and crossing will coincide only in the case when $a = b/e$. The term e^{-bt} at the beginning has a value of unity, and decreases with time. The decreasing of this term with time, has the same signif-

ificance as the increase of the second term of the Eq. (1), which means that the leaching process with time is becoming diffusional rate controlled.

The derivative of Eq. (4) in respect to time, results in

$$\frac{d(Cp/Cp_0)}{dt} = a - b e^{-bt}. \quad (7)$$

However, if $at=0$, the result is

$$\frac{d(Cp/Cp_0)}{dt} = -b e^{-bt} = -A(Cp/Cp_0). \quad (8)$$

Comparing (7) and (8), it follows that the rate of dissolution of chalcopyrite is of a first order. The constant a now represents the resistance. Accordingly, the dissolution rate decreases with the magnitude of a .

The decrease of the term e^{-bt} with time can be ascribed to the decrease of the quantity of the chalcopyrite on the surface, and consequently to the decrease of the reaction surface, due to the increased quantity of reaction products. Accordingly, the consumption of chalcopyrite is proportional to its available quantity. It can be concluded that the constant b includes the surface rate constant k_s .

The time corresponding to the minimum of the cumulative curve indicates the highest quantity of chalcopyrite which can be leached in that period. The presence of the minimum is in fact a limitation for the kinetics described with Eq. (4). The further course of the curve has no physical significance, for a further dissolution of chalcopyrite will be governed by another kinetics.

KINETIC EQUATION FOR CHALCOPYRITE LEACHING

According to the data on chalcopyrite leaching^{2,3}, the mathematical interpretation of the same, lead to the proposed Eq. (4), for the chalcopyrite consumption. In order to prove it, the above investigations were repeated, and continued until the time which corresponds to the minimum — t_{min} — on the cumulative curves.

1. Leaching with alternate leach and oxydation cycles

Figure 6 shows the plot of Cp/Cp_0 vs. sulfuric acid concentration. The corresponding analytical dependences obtained by a linearization of curves from Fig. 6, according to Eq. (4), are given in Table I.

TABLE I

Leaching solution	a	b	t_{min} (h)	% Cu leached
6% H ₂ SO ₄	0.0004	0.0049	512	74
4% H ₂ SO ₄	0.00062	0.0037	480	54
2% H ₂ SO ₄	0.0010	0.0027	368	27.5

The full line refers to the data obtained by the previously done experiments^{2,3}. The dotted line corresponds to the additional experiments carried out until the time t_{min} in order to prove Eq. (4). The additional experiments were carried out in the same way as the previous ones.

Figure 6 shows that the rate of chalcopyrite release is highest by leaching with the strongest sulfuric acid, while the diffusional processes are mostly expressed by the leaching with sulfuric acid of the lowest concentrations. The strongest acid enables a longer period of leaching, as in this case the concentration of the acid is sufficient to dissolve not only copper, but other gangue constituents. It is seen that the acid of the lowest concentration will move the time of minimum to the left.

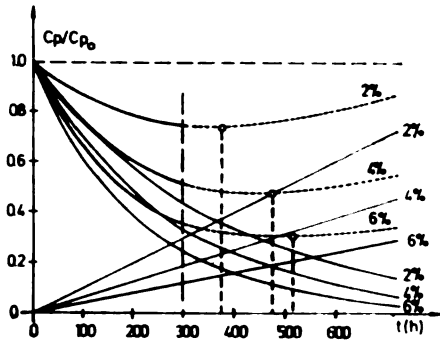


Fig. 6. Plot of C_p/C_{p_0} vs. time showing the time of minimum

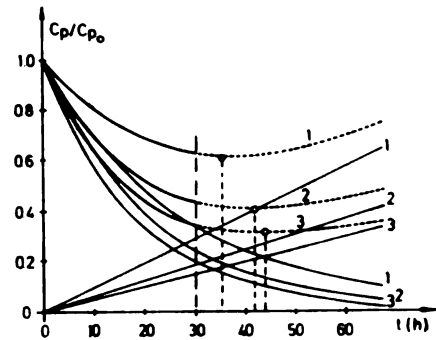


Fig. 7. Plot of C_p/C_{p_0} vs. time showing the time of minimum
1) 0.05 M Fe^{3+} , 2) 0.125 M Fe^{3+} , 3) 0.25 M Fe^{3+}

The quantities of copper leached in the time of the minimum, as indicated on Table I, are lower compared with those which can be expected by using Eq. (1).

2. Leaching with 2% sulfuric acid and ferric sulfate

The time dependence of C_p/C_{p_0} is given on Fig. 7, while the corresponding analytical dependences obtained by linearization on the curves from Fig. 7, are given in Table II.

TABLE II

Leaching solution M $Fe_2(SO_4)_3$	a	b	t_{min} (h)	%Cu leached
0.25	0.0050	0.054	44	68.7
0.125	0.0064	0.047	42.6	60.0
0.05	0.0095	0.035	35.6	37.5

The rate of chalcopyrite dissolution shows a dependence on the ferric ion concentration. The highest values for the rate are obtained with the highest ferric ion concentration.

Diffusional processes attain a strongest expression by leaching with the lowest concentration of ferric ions *i.e.* in the case of lowest hydrogen ion concen-

tration, when the conditions for the precipitate formation from the basic sulfates and other products of reaction, are the most favorable ones².

As the rate of the reaction is proportional to the solvent concentration, the highest values for b are obtained by leaching with 0.25M ferric sulfate.

The quantities of copper leached in the time t_{min} , are lower compared with those which can be expected by using Eq. (1).

TABLE III

Leaching solution $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$	a	b	t_{min} (h)	%Cu leached
1.0	0.0040	0.036	61	64.5
0.5	0.0049	0.032	58.6	56
0.33	0.0056	0.030	56	50

3. Leaching with a 2% mixture of sulfuric and nitric acids

Figure 8 gives the plot of C_p/C_{p0} vs. time, while in Table III the corresponding values of the obtained analytical dependences are given.

Compared with the previous two cases, it can be shown that the diffusional character of the kinetics in this case is best expressed, what is in conformity with the conclusion obtained by using the kinetic Eq. (1) which was already presented².

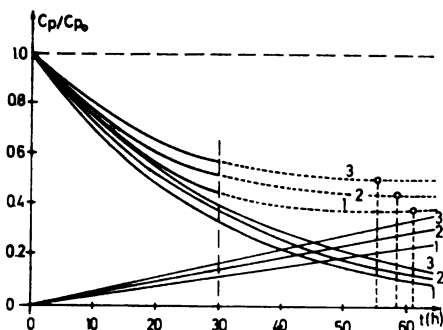


Fig. 8. Plot of C_p/C_{p0} vs. time showing the time of minimum. 1) $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$, 2) $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=0.50$, 3) $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=0.33$

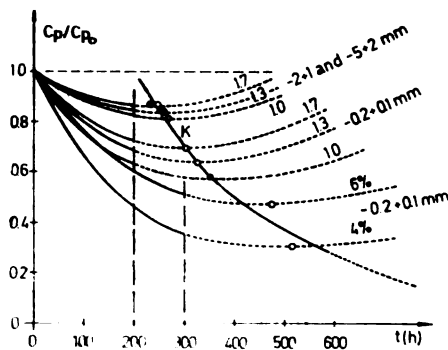


Fig. 9. Plot of C_p/C_{p0} vs. time showing the curve K connecting the points of minimum

Contrary to the two previous cases it is to be noted that the minimum of the cumulative curves shifts considerably to the right, which is in accordance with the above mentioned observation.

As in the previous two cases, the quantities of copper released in time of the minimum are lower compared with those which can be expected by using Eq. (1).

4. Leaching at constant pH

Figure 9 represents the plot of C_p/C_{p_0} vs. time and Table IV contains the corresponding analytical dependences.

TABLE IV

Fraction (mm)	pH	a	b	t_{min} (h)	% Cu leached
-0.2+0.1	1.0	0.00098	0.0041	350	42
„	1.3	0.0011	0.0039	324	36
„	1.7	0.0012	0.0037	300	31
-2+1	1.0	0.0013	0.0028	273	19
„	1.3	0.00134	0.0027	260	16
„	1.7	0.0014	0.0027	243	14
-5+2	1.0	0.0013	0.00275	269	18
„	1.3	0.00136	0.00273	256	16
„	1.7	0.00145	0.00267	229	14

According to the data from Table IV it can be concluded that the diffusional character of the kinetics of chalcopyrite leaching is mostly expressed at the highest pH values, regardless of the particle size distribution.

The second term which describes the surface reaction, and especially the constant b , shows the highest values at the lowest pH values. This is in accordance with the results presented earlier³.

By observing the change of the two terms of the right hand side of the kinetic Eq. (4) for chalcopyrite, at the same pH values, it may be seen that with the increase of the particle size, the leaching process is getting more diffusionaly rate-controlled. The differences in the values of constant a and b for the two heavier fractions are negligible. This is due to the crushing of the particles by agitation, but nevertheless the influence of the fraction size is visible.

The fact should be pointed out that the presence of the chalcopyrite on the particle surface, with the smallest fraction, is quite bigger than in the other two².

Connecting the points indicating the minima on the curves on Fig. 9, another curve K is obtained, which shows a tendency to approach asymptotically the abscissa. This is also a proof that a complete leaching cannot take place. Extrapolating the curve K upwards, it crosses the straight line $C_p/C_{p_0} = 1$, at a certain value of t , larger than $t=0$. This shows that a limitation exists concerning the hydrogen ion concentration, at which leaching is still possible. From the latter curve it follows that with the pH increase, a decrease occurs of both the time of minimum and the quantity of chalcopyrite leached. With the decrease of the pH value of the solution, the leached quantity of chalcopyrite increases. But, the curves are indicating that in this case a limitation also exists, which can be dictated by economical reasons, as the curve indicates that complete leaching is impossible, even when using a 100% acid.

The curve K indicates that the minima are moving to the left with the increase of the particle size. This is also a proof that with the size increase the leaching period decreases, because the process is getting more diffusionaly rate-controlled, which follows from the values of the term at , as it can be seen from Table IV.

According to the analysis of the experimental data, the proposed equation enables the determination of the time in which the maximum quantity of chalcopyrite can be leached from the surface of the mineral particles, at the given leaching conditions.

The proposed equation shows an analogy with the Wagner-Grünewald model as it contains the terms describing the surface reaction and the diffusion through products.

The proposed model puts a limit to the chalcopyrite quantity which can be leached, which is real, in contrast to the Wagner-Grünewald equation which does not set any limitation in this sense. The proposed model confirmed its validity by investigating the consumption rate of chalcopyrite from the surface on the ore particles, in which chalcopyrite was present and exposed to the highest extent.

ИЗВОД

ЛУЖЕЊЕ БАКРА ИЗ ХАЛКОПИРИТНЕ РУДЕ. III. КИНЕТИЧКА ЈЕДНАЧИНА ЗА ЛУЖЕЊЕ ХАЛКОПИРИТА

ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА и АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО

Истийиуиш за хемиско и контролно инжењерство, Технолошки факултет, Универзитет у Скопљу, 91001 Скопље

На основу експерименталних резултата за лужење халкопирита, изведен је израз који омогућује одређивање количине халкопирита у времену дужем од трајања експеримента. Једначина се односи на трошење халкопирита заступљеног на површини минерала и има облик приказан изразом (4), где су a и b експерименталне константе. Изведени израз задовољава цело ток кривих $C_p/C_{p0}=f(t)$ и описује трошење халкопирита за време трајања експеримента.

Представљен на дијаграму израз (4) даје две зависности како се то види из слике 5. Члан at карактерише дифузију кроз продукте и он временом расте. Члан e^{-bt} карактерише површинску реакцију и он временом опада. Сабирањем тачака за поједина времена, добија се нова кумулативна крива која се карактерише минимумом.

Време које одговара минимуму на кумулативној кривој показује максималну количину халкопирита која се може излужити за тај период. Према томе, постојање минимума представља ограничење за кинетичку описану изразом (4). Ток кривих иза минимума нема физичко значење, јер се може очекивати да се даље растварање халкопирита одвија по другачијој кинетици.

На слици 6 приказана је временска промена односа C_p/C_{p0} за различите концентрације сумпорне киселине. Одговарајуће аналитичке зависности добијене линеаризацијом кривих из слика 6 дати су на табели I.

На слици 7 дата је временска промена C_p/C_{p0} при лужењу са сумпорном киселином уз додаток ферисулфата, док су на табели II дате одговарајуће аналитичке зависности добијене линеаризацијом кривих из слике 7.

На слици 8 приказана је временска промена односа C_p/C_{p0} при лужењу са смешом сумпорне и азотне киселине, док су на табели III приказане одговарајуће бројне вредности аналитичких зависности добијени линеаризацијом кривих из слике 8.

Одговарајући резултати при лужењу при константном рН, приказани су на слици 9 и табели IV.

Количина халкопирита одређена на основу минимума, мања је од оне која би се очекивала применом израза (1). Минимум приказује максималну количину халкопирита која се за то време може излужити.

Предложени израз (4) показује аналогију са изразом (1) јер садржи чланове који описују површинску реакцију и дифузију кроз слој продукта. Међутим, предложени

израз поставља ограничења у погледу количине халкопирита која се може излужити, што је реално, за разлику од израза (1) који не поставља ограничења у том смислу.

Провера вредности горње једначине је извршена на тај начин што су сва претходна испитивања^{2,3}, поновљена до тачака минимума. Добијени резултати су показали веома добро слагање са изразом (4), што значи да предложени израз омогућује одређивање времена за које ће се излужити максимална количина халкопирита са површине минералне честице, при датим условима рада.

(Примљено 22. септембра 1977)

REFERENCES

1. C. Wagner und K. Grünwald, *Z. physik. Chem.*, **40**, 455 (1938)
2. A. N. Grizo and F. A. Poposka, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 47 (1978)
3. A. N. Grizo, F. A. Poposka and C. B. Kuzmanoska, *Ibid.*, **43**, 59 (1978)

PORTEVIN — LE CHÂTELIER-ОВ ЕФЕКАТ У ЛЕГУРИ Al Zn 10

МИЉА Р. ГРУЈИЧИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, Београд — Винча

и

БОРЂЕ В. ДРОБЊАК

Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду

(Примљено 27. априла 1977)

Испитан је утицај брзине деформације, $\dot{\epsilon}$, на критични степен деформације, ϵ_c , при коме започиње дисконтинуирано попуштање у каљеним и стареним узорцима легуре Al Zn 10. Утврђено је да у одређеном интервалу брзина важи линеарна зависност између $\log \dot{\epsilon}$ и $\log \epsilon_c$, и да се експонент n ($\dot{\epsilon} \sim \epsilon_c^n$) повећава од 1,03 у каљеним и краткотрајно стареним узорцима на 2,11 у дуготрајно стареним узорцима. Уколико се претпостави да празнине каљења преовлађују у првом а празнине деформације у другом случају онда се може закључити да је $n = 1,03 = \beta$ односно $n = 2,11 = (m + \beta)$. Параметри m и β дефинишу повећање концентрације празнина и густине покретних дислокација са деформацијом.

УВОД

Појава дисконтинуираног попуштања или Portevin - Le Châtelier-ов ефекат који се јавља при испитивању на затезање супституцијских чврстих раствора приписује се реакцији растворених атома и покретних дислокација.

Према Cotterell-у^{1,2} дисконтинуирано попуштање настаје услед блокирања дислокација атмосферама растворених атома које се образују око дислокација. При томе мора бити испуњен услов да се дислокације крећу брзином која је мања од неке критичне брзине, V_c . Претпостављено је да је критична брзина приближно једнака:

$$V_c \approx 4 D/l \quad (1)$$

где су: D коефицијент дифузије растворених атома, и l ефективни пречник атмосфере растворених атома.

Брзина пластичне деформације, $\dot{\epsilon}$, која одговара критичној брзини дислокација, V_c , је једнака:

$$\dot{\epsilon} = b \rho_m V_c = 4 b \rho_m D/l \quad (2)$$

где су: b -Burgers-ов вектор, а ρ_m — густина покретних дислокација.

Коефицијент дифузије растворених атома, D , дефинише се следећим изразом:

$$D \approx b^2 v z C_v \exp(-Q_m/kT) \quad (3)$$

где су ν - Debye-ова фреквенција вибрације решетке, z -координациони број, C_v -концентрација празнина, Q_m -ефективна активациона енергија, k - Boltzmann-ова константа и T -апсолутна температура.

Заменом коефицијента дифузије (3) у једначини (2) добија се:

$$\dot{\epsilon} = \frac{4b\rho_m}{l} b^2 \nu z C_v \exp(-Q_m/kT) \quad (4)$$

Пошто су b , ν , z и l константе (обично се претпоставља да l не зависи од температуре), то се једначина (4) може написати у облику:

$$\dot{\epsilon} = A \rho_m C_v \exp(-Q_m/kT). \quad (5)$$

Према Нам-у и Jeffrey-у³ зависност густине пократних дислокација, ρ_m , од степена деформације, ϵ , дата је изразом:

$$\rho_m \sim \epsilon^\beta \quad (6)$$

док је укупна концентрација празнина, C_v , једнака:

$$C_v = C_{VR} + C_{VD} = C_{VR} + K \epsilon^m \quad (7)$$

где су: C_{VR} равнотежна концентрација празнина у C_{VD} концентрација празнина створених у току деформације.

Пошто је $C_{VD} \gg C_{VR}$ може се написати да је:

$$C_v \approx K \epsilon^m. \quad (8)$$

Међутим, мада се наведени изрази најчешће користе мора се нагласити да они занемарују утицај пресићене концентрације празнина која се добија при каљењу. C_{VQ} (у даљем тексту празнине каљења). Утицај празнина каљења испитивало је неколико аутора, који заступају различита мишљења. Док Soler-Gomez и др.⁴ и Wijler и др.⁵ констатују њихов велики утицај на дисконтинуирано попуштање и укупну концентрацију празнина, C_v , дефинишу као:

$$C_v = C_{VQ} + C_{VD} = C_{VR} + K \epsilon^m \quad (9)$$

дотле Chaturvedi и Lloyd⁶ својим резултатима тај утицај потпуно негирају.

Циљ овога рада је био да се испита утицај празнина каљења на појаву и карактер дисконтинуираног попуштања у пресићеном чврстом раствору легуре Al Zn 10 који подлеже брзом термичком таложењу већ на собној температури⁷.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За рад је коришћена легура AlZn10 која је израђена од алуминијума чистоће 99,99% и цинка чистоће 99,99% са <100 ppm Fe+Pb. Инготи су хомогенизовани 24h на 560°, затим каљени у смеси воде и леда и одмах ваљани у облике пречника 10 mm. После одређеног степена деформације легура је међуфазно жарена и каљена.

Од ваљаних облика израђене су стандардне Instron епрувете⁸. Епрувете су растварајуће жарене 30 мин. на температури 450° па каљене у води. Сва испитивања извођена су на собној температури.

Прва група узорака је деформисана затезањем 10 мин. после каљења (у даљем тексту каљени узорци).

Друга и трећа група узорака је стајала 1 h и 24 h на собној температури после каљења (у даљем тексту узорци термички таложени 1 h односно 24 h), а затим деформисани затезањем.

Испитивања су извођена у опсегу брзина деформације $1,190 \cdot 10^{-6}$ до $1,190 \cdot 10^{-2} s^{-1}$.

На основу кривих деформација одређени су облици дисконтинуираног попуштања, критични степени деформације за појаву дисконтинуираног попуштања и индекси деформационог ојачавања за део кривих од границе попуштања до ϵ_c .

РЕЗУЛТАТИ

При испитивању пресићеног чврстог раствора легуре $AlZn_{10}$ на затезања примећене су два облика дисконтинуираног попуштања који се према Russell-у⁹ означавају са А и В.

Периодично дисконтинуирано попуштање (ознака А) за које су карактеристични периодични скокови напрезања изнад општег нивоа криве деформације примећено је код све три групе узорака. Међутим, код каљених и узорака термички таложених 1 h при брзинама деформације мањим од $2,976 \cdot 10^{-4}$ односно $5,950 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ појављују се прво дисконтинуитети високе учестаности (ознака В), за које су карактеристичне осцилације напрезања око општег нивоа криве деформације, на које се при већем степену деформације суперпонирају периодични дисконтинуитети да би се касније задржали само периодични дисконтинуитети (слика 1).

Код каљених узорака при највећим примењеним брзинама деформације ($5,950 \cdot 10^{-3}$ и $1,190 \cdot 10^{-2} s^{-1}$) прво се јављају неправилни дисконтинуитети који при већем степену деформације постају периодични.

Код узорака термички таложени 1 h и 24 h при брзинама већим од $5,950 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ не појављују се правилни дисконтинуитети већ криве деформације имају таласаст облик.

Утицај времена термичког таложења и брзине деформације на критични степен деформације при коме се јавља дисконтинуирано попуштање, ϵ_c , приказан је на слици 2.

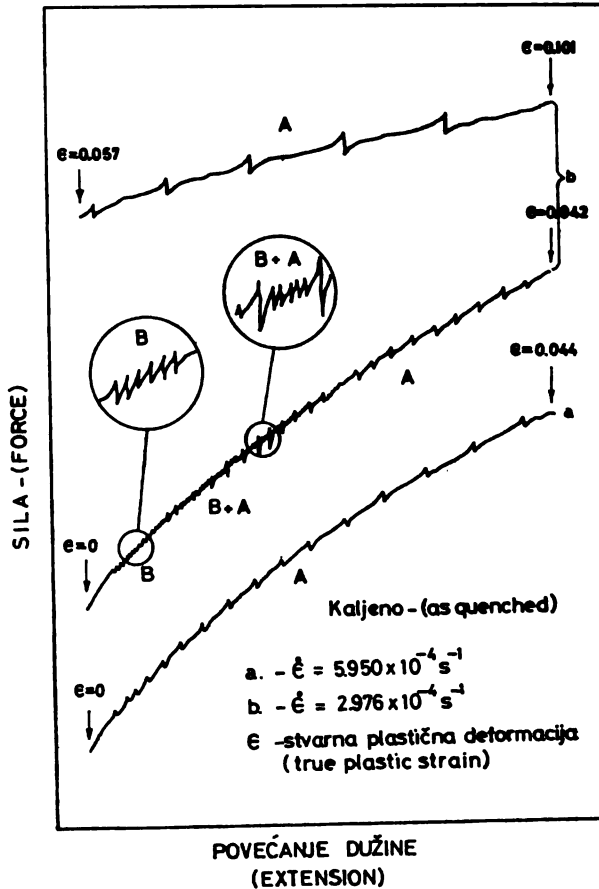
Критични степен деформације, ϵ_c , се повећава са повећањем времена термичког таложења, али се смањује са смањењем брзине деформације. У интервалу брзине деформације у коме се јавља периодично дисконтинуирано попуштање зависност $\log \epsilon_c$ од $\log \dot{\epsilon}$ је приближно линеарна. Међутим, код каљених узорака и узорака термички таложених 1 h при најмањим брзинама деформације при којима се у почетку јавља дисконтинуирано попуштање високе учесталости, уочено је одступање од линеарне зависности односно наговештај инверзне зависности $\log \epsilon_c$ од $\log \dot{\epsilon}$.

Линеарни делови кривих (сл. 2) омогућују израчунавање коефицијента правца $\left(\frac{\partial \log \epsilon_c}{\partial \log \dot{\epsilon}} \right)_T \equiv S_T$. Добијени резултати су приказани у табlici I.

Резултати приказани у табlici I показују да се коефицијент правца S_T смањује са временом термичког таложења.

ТАБЛИЦА I TABLE

Врста термичке обраде (heat treatment)	$\frac{d \log \epsilon_e}{d \log \dot{\epsilon}}$
каљено (as quenched)	0,97
1h на собној темп. (aged 1h at room temp.)	0,96
24h на собној темп. (aged 24h at room temp.)	0,47



Слика 1. Fig.

B — Дисконтинуитети високе учесталости; B + A — периодични дисконтинуитети суперпонирани на дисконтинуитете високе учесталости; A — периодични дисконтинуитети.

B — Fine serrations; B + A periodic serrations superimposed on the fine serrations; A — periodic serrations.

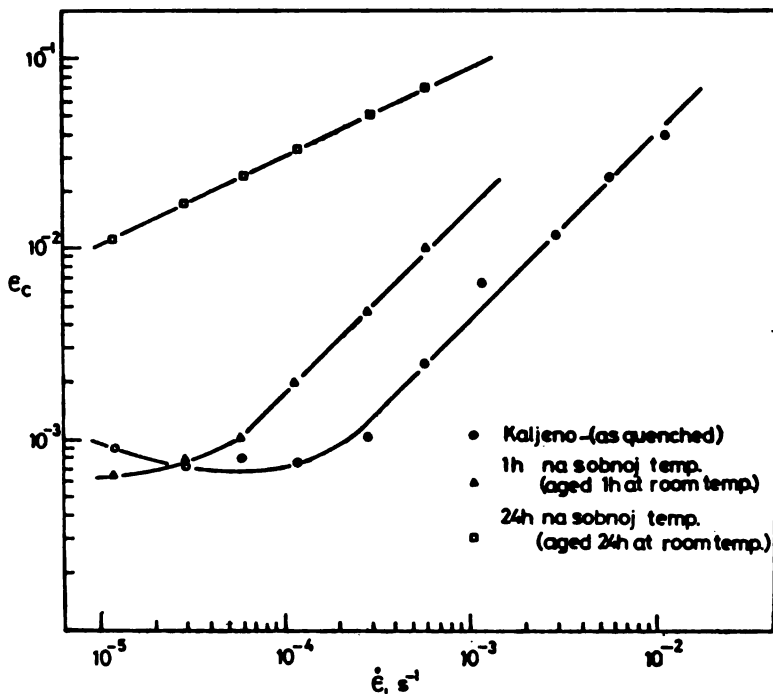
ДИСКУСИЈА

Резултати који показују зависност између брзине деформације, облика дисконтинуираног попуштања и критичног степена деформације, ϵ_c , су у сагласности са резултатима који су добијени при испитивању других супституцијских чврстих раствора^{10,11}.

Повећање критичног степена деформације, ϵ_c , са продужењем времена термичког таложења, такође, је примећено од стране других истраживача¹²⁻¹⁴. Међутим, у неким супституцијским чврстим растворима константован је и супротан ефекат¹⁵. За поузданије тумачење ове појаве потребно је извршити даља испитивања. Утицај времена термичког таложења на нагибе кривих, S_T , (таблица I) се може детаљније размотрити.

На основу једначина (6) и (9) и услова $\exp(-Q_m/kT) = \text{const.}$ (сви експерименти су извођени на собној температури) једначина (5) добија облик:

$$\dot{\epsilon} = A_1 \epsilon^B (C_{TQ} + K \epsilon^m). \tag{10}$$



Слика 2. Fig.

Утицај брзине деформације, $\dot{\epsilon}$, на критични степен деформације, ϵ_c .
The effect of strain rate, $\dot{\epsilon}$, on the critical strain, ϵ_c .

Wijler и др.⁵ и Chaturvedi и др.⁶ претпостављају да празнине каљења утичу на нагиб кривих, S_T . Утицај је нарочито изражен у следећа два гранична случаја:

I. $C_{TQ} \gg C_{VD}$.

Може се претпоставити да је овај услов испуњен код каљених узорака, јер се концентрација празнина која се ствара при деформацији може занемарити с обзиром да је критични степен деформације, ϵ_c , релативно мали. Ако се даље претпостави да је $C_{VQ} \approx \text{const}$ (температура каљења је константна) једначина (10) се може написати у облику:

$$\dot{\epsilon} = A_2 \epsilon_c^\beta \quad (11)$$

односно

$$\epsilon_c = A_3 \dot{\epsilon}^{1/\beta}. \quad (12)$$

Једначина (12) показује да је за каљење узорке нагиб $S_T = \frac{1}{\beta}$. одакле следи да је $\beta = 1.03$.

С обзиром да је реципрочна вредност нагиба која се добија при испитивању узорака термички таложених 1 h једнака 1,04 (таблица I), може се закључити да је и у овом случају испуњен услов $C_{VQ} \gg C_{VD}$, тј. да се C_{VD} може занемарити.

II. $C_{VQ} \approx 0$

Може се претпоставити да је у узорцима термички таложеним 24 h највећи део празнина каљења угрошен у току процеса термичког таложења. У овом случају једначина (10) добија облик:

$$\dot{\epsilon} = A \epsilon^{m+\beta} \quad (13)$$

односно

$$\epsilon_c = A_5 \dot{\epsilon}^{1/m+\beta} \quad (14)$$

Једначина (14) показује да је $S_T = \frac{1}{m+\beta}$: одакле следи да је $(m+\beta) = 2,11$ (таблица I). Параметар m се израчунава на основу разлике $m = (m+\beta) - \beta = 2,11 - 1,03 = 1,08$. Међугим, параметар m се може израчунати и на други начин. Према Saada-ином моделу¹⁶ концентрација празнина која се ствара у току деформације је једнака:

$$C_{VD} = K_1 \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon. \quad (15)$$

Испитивања већег броја метала и легура су показала да се криве деформације могу описати следећим изразима:

$$\sigma = K_2 \epsilon^n, \quad (16)$$

где је n индекс деформационог ојачавања.

Заменом (15) у (14) и интеграцијом се добија:

$$C_{VD} = K_3 \epsilon^{n+1}. \quad (17)$$

Поређење једначина (16) са $C_{VD} = K \epsilon^m$ показује да је:

$$m = n + 1.$$

Анализа већег броја кривих деформације легуре AlZn10 (у интервалу до ϵ_c) показује да је индекс деформационог ојачавања једнак: $n \approx 0,4$, одакле следи да према Saada-ином моделу параметар m има вредност: $m = n + 1 \approx 1,4$. Ова вредност је већа од вредности m која се добија из зависности $\log \epsilon_c$ од $\log \dot{\epsilon}$ (слика 2, таблица I). Слична одступања су примећена код легуре Cu-Be¹⁷⁻¹⁹ код којих се реакција термичког таложења одиграва паралелно са дисконтинуираним попуштањем. Полазећи од тога претпостављено је да од укупне концентрације празнина само један део учествује у реакцији дислокација са раствореним атомима. Преостале празнине учествују у реакцији термичког таложења. Из тих разлога измерена вредност $m \approx 1,1$ је мања од стварне вредности која према Saada-ином моделу треба да износи 1.4.

S U M M A R Y

PORTEVIN — LE CHÂTELIER EFFECT IN AlZn10 ALLOY

MIĆA R. GRUJIĆIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade

and

ĐORĐE V. DROBNJAK

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001, Belgrade

The effect of strain rate, $\dot{\epsilon}$, on the critical strain to the onset of serrated flow, ϵ_c , in quenched and aged AlZn10 alloy is reported. An approximately linear relationship between $\log \epsilon_c$ and $\log \dot{\epsilon}$ is obtained over a given strain rate range. The strain exponent, n ($\epsilon \sim \epsilon_c$) is found to increase from 1.03 in freshly quenched and slightly aged specimens to 2.11 in specimens given a longer ageing treatment. If the quenched-in vacancies are assumed to prevail in the first and the deformation produced vacancies in the second case, then the respective strain exponents may be identified as $n = 1.03 = \beta$ and $n = 2.11 = (m + \beta)$; where m and β are parameters which describe the increase of vacancy concentration and mobile dislocation density with strain.

(Received 27 April 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Cottrell, *Phil. Mag.*, **44**, 829 (1953)
2. A. H. Cottrell, „Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys”, Inst. Metals., London 1958, p. 1
3. R. K. Ham and D. Jaffrey, *Phil. Mag.*, **15**, 247 (1967)
4. A. J. R. Soler-Gomez and W. J. Tegart, *Phil. Mag.*, **20**, 495 (1969)
5. A. Wijler, M. M. A. Vrijhoef and A. Van Den Beukel, *Acta, Met.*, **22**, 13 (1974)
6. M. C. Chaturvedi and D. J. Lloyd, *Phil. Mag.*, **30**, 1199 (1974)
7. C. Panseri and T. Federighi, *Acta Met.*, **8**, 217 (1960)
8. Dj. Drobniak and G. J. Parr, *Met. Trans.*, **1**, 759 (1970)
9. B. Russell, *Phil. Mag.*, **8**, 615 (1963)

0. P. G. McCormick, *Acta Met.*, **19**, 463 (1971)
1. G. Thomas, *Scripta Met.*, **7**, 205 (1973)
2. V. A. Philips, *J. Inst. Metals*, **81**, 649 (1953)
3. K. Matsuura, T. Nishiyama and S. Koda. *Trans. Japan Inst. Metals*, **10**, 429 (1969)
4. S. M. Adams, *Scripta Met.*, **7**, 173 (1973)
5. D. J. Lloyd, D. W. Chung and M. C. Chaturvedi, *Acta Met.*, **23**, 93 (1975)
6. G. Saada, „*Electron Microscopy and Strength of Crystals*”, ed. G. Thomas and J. Washburn, Interscience, New York 1963, p. 651
7. M. Jovanović and Dj. Drobnjak, *Scripta Met.* **7**, 997 (1973)
8. M. Jovanović and Dj. Drobnjak, *Ibid.*, **8**, 1127 (1974)
9. M. Jovanović and Dj. Drobnjak, *Ibid.*, **10**, 133 (1976)

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquées des Universités à Beograd, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Beograd

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Beograd, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског Друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université à Beograd, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DBSPIĆ, Đ. DIMITRIJEVIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, Đ. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 494, 11001 Beograd

САДРЖАЈ

<i>М. Љ. Михаиловић, Ж. Чековић, Ј. Сijanковић, С. Ђокић-Мазинџанин, Д. Маринковић и С. Константиновић</i> : Стварање цикличних етара из олефинских алкохола. IV. Оксидативна циклизација 4-пентен-1-ола помоћу тетравалентних оловних једињења*	69
<i>М. Љ. Михаиловић, В. Андрејевић, Ј. Јанковић и Ј. Миловановић</i> : Редуктивно отварање оксиранског прстена помоћу литијум-алуминијум-хидрида код неких цикличних и ацикличних епоксида*	83
<i>М. Стефановић и Б. Шолаја</i> : Оксидације помоћу диизобутилалуминијум-хидрида*	97
<i>С. Д. Радосављевић, М. Д. Рабреновић, В. Ј. Рекалић и М. Е. Тенц-Пойовић</i> : Деполимеризација дисулфидних полимера добијених десулфурацијом тетрасулфидних полимера синтетизованих из бис(2-хлоретил)-етра, односно 1,2-дихлорпропана и натријум-тетрасулфида	105
<i>С. Н. Рашајски, М. И. Сокић и Ј. Т. Балог</i> : Одређивање константе брзине реакције термичком методом на средњој температури неизотермног процеса	115
<i>Ж. Д. Јовановић, П. С. Пушанов, Р. М. Херак и М. Чурић</i> : Промене фазног састава катализатора за конверзију угљенмоноксида у условима редукције водоником. II. Нискотемпературни цинк-бакар-алуминијумски катализатори*	127
<i>Ш. С. Миљанић, В. Љ. Мијомановић и С. В. Рибникар</i> : Структура инфрацрвених трака ν_2 молекула HDS и HTS*	133
<i>Д. М. Дражић и С. К. Зечевић</i> : Допринос познавању механизма реакције на цинковој електроди у киселим растворима*	141
<i>Б. А. Камбери, М. Б. Ђелай и Т. Ј. Јанчић</i> : Проучавање реакција хексанитро-кобалтата (III) с аминокиселинама. XI. Реакције са супституисаним α -амино-карбонским киселинама*	149
<i>О. С. Виторовић и Д. Д. Полеџи</i> : Потенциометријско одређивање олова помоћу калијум-дихромата уз капљућу олово-амалгамску индикаторску електроду	167
<i>Ф. А. Попоска и А. Н. Гризо</i> : Лужење бабра из халкопиритне руде. III. Кинетичка једначина за лужење халкопирита*	177
<i>М. Р. Грујић и Ђ. В. Дробњак</i> : Portevin — Le Châtelier-ов ефекат у легури Al Zn 10	177

* На страном језику

CONTENTS

<i>M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Đokić-Mazinjanin, D. Marinković and S. Konstantinović</i> : The Formation of Cyclic Ethers from Olefinic Alcohols. IV. The Oxidative Cyclization of 4-Penten-1-ol by Means of Tetravalent Lead Compounds	69
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, J. Janković and J. Milovanović</i> : The Reductive Cleavage of the Oxirane Ring by Lithium Aluminium Hydride in Some Cyclic and Acyclic Epoxides	83
<i>M. Stefanović and B. Šolaja</i> : Oxidations with Diisobutyl Hydride	97
<i>S. D. Radosavljević, M. D. Rabrenović, V. J. Rekalčić and M. E. Tenc-Popović</i> : Depolymerization of Disulfide Polymers Obtained from Bis (2-chloroethyl) Ether and 1,2-Dichloropropane*	105
<i>S. N. Rašajski, M. I. Sokić and J. T. Balog</i> : Estimation of the Reaction Rate Constant at an Average Temperature of a Non-Isothermal Process by a Thermal Method*	115
<i>D. Jovanović, P. S. Putanov, R. M. Herak and M. Čurić</i> : Phase Changes During Hydrogen Reduction of Catalysts for Carbon Monoxide Conversion. II. Low-Temperature Zinc-Copper-Aluminium Catalysts	127
<i>Š. S. Mišjanić, V. Lj. Mijomanović and S. V. Ribnikar</i> : Structure of Infrared ν_2 Bands of HDS and HTS	133
<i>D. M. Dražić and S. K. Zečević</i> : On the Mechanism of Zinc Dissolution in Acid Solutions	141
<i>B. A. Kamberi, M. B. Čelap and T. J. Jančić</i> : Investigation of the Reactions of Hexanitrocobaltate(III) with Amino Acids. XI. Reaction with Substituted α -Aminocarboxylic Acids	149
<i>O. S. Vitorović and D. D. Poletić</i> : Potentiometric Determination of Lead by Potassium Dichromate Titration with Dropping Pb-Amalgam Indicator Electrode*	161
<i>F. A. Poposka and A. N. Grizo</i> : Copper Leaching from Chalcopyrite Ore. III. Kinetic Equation for Chalcopyrite Leaching	167
<i>M. R. Grujičić and Đ. V. Drobňjak</i> : Portevin — Le Châtelier Effect in AlZn10 Alloy*	177

* In Serbo-Croatian

Phys. Sci.

QD

1

S77

Српско хемичко друштво

GHDBAX 43 (5) 185-200 (1978)
YU-ISSN 0017-0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕЦКА 5 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

Гласник Хемичког друштва Београд је гласило Српског хемичког друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТВАНОВИЋ, М. СТВАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЛГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ПРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТВЊЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕБЕПАНОВИЋ

SYNTHESIS OF *para*-NITROBENZOATE ESTERS OF (*Z*)- AND (*E*)-3 β -
-ACYLOXY-5,10-SECO-1(10)-CHOLESTEN-5 β -OL*

LJUBINKA LORENC**, MILAN DABOVIĆ, NIKOLA VULETIĆ
and MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, and Institute of Chemistry
Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 1 February 1978)

The two diesters (*Z*)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol di-*p*-nitrobenzoate (IVe) and (*E*)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol 3-acetate 5-*p*-nitrobenzoate (VIb), having the same configuration at C(3) and C(5) but different stereochemistry around the 1(10)-double bond, were prepared, in several steps, from (*Z*)- and (*E*)-3 β -acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5-one (I) and (II), respectively.

In connection with the study of solvolysis reactions of 1(10)-unsaturated 5,10-seco-steroidal 5-*p*-nitrobenzoates, the following esters, differing in stereochemistry around the 1(10)-olefinic double bond and at the C(5) chiral center, were prepared (Schemes 1 and 2): (*Z*)- and (*E*)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 α -diol 3-acetate 5-*p*-nitrobenzoate (IIIb) and (Vb), (*Z*)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol di-*p*-nitrobenzoate (IVe) and (*E*)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol 3-acetate 5-*p*-nitrobenzoate (VIb). The first two compounds (IIIb and Vb), described previously², were obtained in good yield by sodium borohydride reduction of (*Z*)- and (*E*)-3 β -acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5-one (I) and (II), respectively³ (Scheme 1), followed by treatment of the so produced (*Z*)- and (*E*)-5 α -ols (IIIa) and (Va) with *p*-nitrobenzoyl chloride in pyridine solution². In the present paper we wish to describe the preparation of the (*Z*)- and (*E*)-5 β -*p*-nitrobenzoates (IVe) and (VIb), starting from the corresponding ketones (I) and (II).

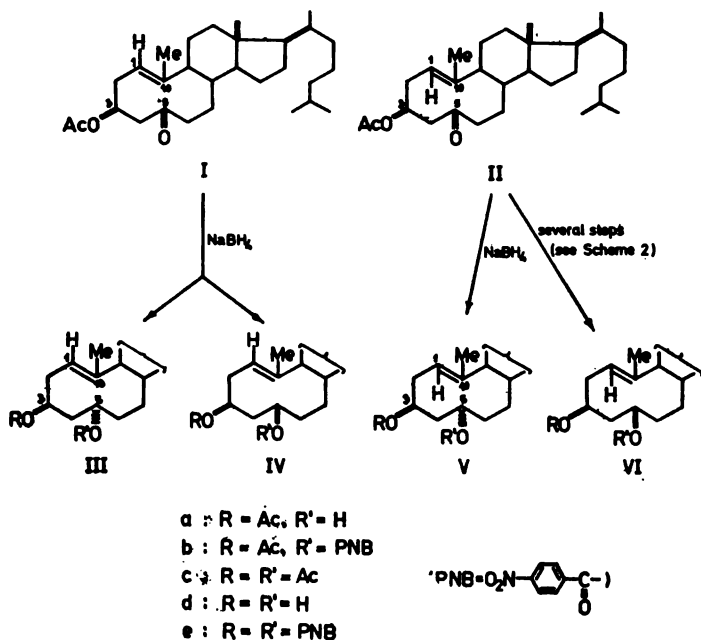
*Synthesis of (Z)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol di-*p*-nitrobenzoate (IVe, Scheme 1).* — Although (*Z*)-3 β -acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5 β -ol (IVa) was also formed, as minor product, in the sodium borohydride reduction of the (*Z*)-acetoxy-seco-ketone (I) (the ratio IIIa/IVa being about 4:1)³, it could not be separated from the 5 α -epimer (IIIa) and isolated in pure form. Therefore, the reduction mixture (upon treatment of ketone (I) with sodium borohydride in methanol or isopropanol³) was acetylated, the 5-epimeric diacetates (IIIc) and (IVc)* separated by column chromatography on silica gel³, the 5 β -diastereomeric ester (IVc) hydrolyzed (with 5% methanolic potassium hydroxide) and the resulting pure (*Z*)-3 β ,5 β -diol (IVd)³ converted by means of *p*-nitrobenzoyl chloride in pyridine to (*Z*)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol di-*p*-nitrobenzoate (IVe). [This

* Part XIII in the series „Synthesis, structure and reactivity of seco-steroids containing a medium-sized ring“. For Part XII see reference 1.

** Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

* Alternatively, the diacetates (IIIc) and (IVc) could be obtained by the reduction of ketone (I) with lithium aluminium hydride in diethyl ether, followed by acetylation of the resulting diols (IIIId) and (IVd) (obtained in a 4:1 ratio)³.

diester (IVe) was used as substrate in solvolysis reactions (involving the system with *Z* and 5β stereochemistry), instead of the desired (*Z*)- 3β -acetate 5β -*p*-nitrobenzoate (IVb) which could not be obtained from the diacetate (IVc) or diol (IVd), since in these compounds the difference in reactivity of the two acetate and hydroxyl groups at C(3) and C(5) is insufficient to permit partial and selective hydrolysis or esterification].

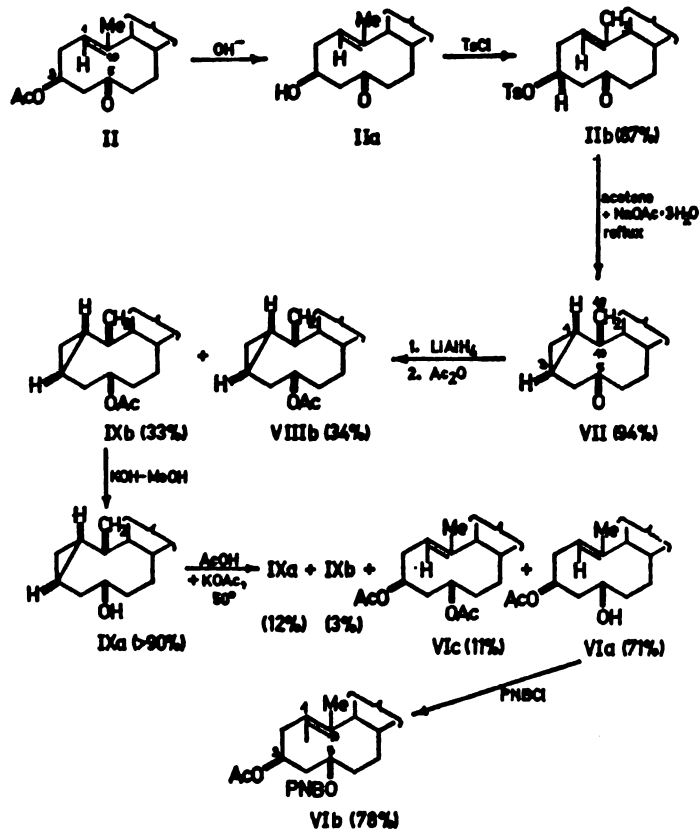


Scheme 1

*Synthesis of (E)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol 3-acetate 5-*p*-nitrobenzoate (VIb, Scheme 2).* — Since the (*E*)-acetoxy-seco-ketone (II) was reduced with sodium borohydride almost exclusively to the (*E*)- 5α -ol (Va)², the epimeric (*E*)- 5β -ol (VIa) and its 5-*p*-nitrobenzoate (VIb) had to be synthesized from ketone (II) by an indirect route, *i.e.* according to the reaction sequence presented in Scheme 2, which consisted of the following steps. Alkaline hydrolysis of the (*E*)- 3β -acetoxy- 5 -ketone (II) afforded the ketol (IIa)⁴, which was converted, by means of *p*-toluenesulfonyl chloride in pyridine, to the corresponding 3β -tosylate (IIb). Upon prolonged heating (at reflux temperature) in anhydrous acetone containing sodium acetate ($\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), the tosyl ester (IIb) underwent internal solvolytic cyclization to give the 5-keto-1,3-cyclopropane derivative (VII) in excellent yield*. The reduction of this ketone (VII) with lithium aluminium hydride in diethyl ether proceeded nonstereoselectively, affording an unresolvable, approximately 1:1 mixture of the epimeric 5α - and 5β -alcohols (VIIIa) and (IXa), from which, upon

* This transformation and, in general, solvolytic reactions involving 5,10-seco-steroid systems with the (*Z*)- and (*E*)-1(10)-double bond and the 3α - and 3β -tosyloxy group will be discussed in detail in a forthcoming publication.

acetylation and column chromatography of the resulting acetate mixture on silica gel, both 5 α - and 5 β -acetates (VIIIb) and (IXb) could be obtained as pure products. Alkaline hydrolysis of the 5 β -acetate (IXb) afforded the corresponding 5 β -alcohol (IXa), which, when subjected to acetylation (in glacial acetic acid at 50° in the pres-



ence of anhydrous potassium acetate), underwent opening of the cyclopropane ring with formation of the original (*E*)-cyclodecene system to give, as main product, the desired (*E*)-3 β -acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5 β -ol (VIa). Treatment with *p*-nitrobenzoyl chloride in pyridine converted alcohol (VIa) to (*E*)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol 3-acetate 5-*p*-nitrobenzoate (VIb).

Acknowledgment. — The authors are grateful to the Serbian Research Fund and to the Serbian Academy of Sciences and Arts for financial support.

EXPERIMENTAL*

All melting points are uncorrected. Optical rotations were measured in CHCl₃ solution. NMR spectra were obtained at 100 MHz with a Varian HA-100-D spectrometer in CDCl₃, so-

* We thank Dr. H. Fuhrer and Dr. G. Rist (Ciba-Geigy Limited, Basel, Switzerland) for NMR spectral determinations, and Dr. R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for elemental microanalyses.

lution, using TMS as internal standard; chemical shifts are reported in δ values (abbreviations: s — singlet, d — doublet, t — triplet, q — quartet, m — multiplet). IR spectra were determined on Perkin-Elmer instruments, Models 221 and 337. Silica gel (0.05—0.2 mm) was used for preparative column chromatography. The separation of products was monitored by thin-layer chromatography (TLC) on silica gel G (Stahl) with benzene-ethyl acetate (9:1 or 7:3), detection being effected with 50% aqueous sulfuric acid. Light petroleum refers to the fraction b.p. 40—60°.

Preparation of (Z)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol 3,5-di-p-nitrobenzoate (IVe).

To a solution of (Z)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol (IVd)* (808 mg) in anhyd. pyridine (25 ml), an excess of *p*-nitrobenzoyl chloride (0.96 g) was added and the reaction mixture was kept at room temperature for 48 hours. It was then poured into ice-cold water (50 ml), acidified with 2N hydrochloric acid (25 ml) and extracted with diethyl ether. The ethereal layer was washed with water, saturated aqueous sodium bicarbonate and water. After drying over anhyd. sodium sulfate, it was evaporated (in vacuo) to dryness, affording 1.4 g (100%) of (Z)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol di-*p*-nitrobenzoate (IVe), which was recrystallized from acetone-methanol (1.21 g, 86.0%), m.p. 65°; $[\alpha]_D^{20} = +92^\circ$ ($c=1.0$, in dioxane); IR (KBr): $\nu_{max} = 3110, 1720, 1600, 1520, 1270, 1100, 715 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.72$ (Me-18, s), 0.84 (Me-26 and Me-27, d), 0.87 (Me-21, d), 1.72 (Me-19, s), about 5.20 (HC-3 and HC-5, m), 7.95 (aromatic H, s). (Found: C, 69.82; H, 7.84; N, 4.03%. $C_{41}H_{54}O_8N_4$ requires: C, 70.06; H, 7.74; N, 3.99%.)

Preparation of (E)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 β ,5 β -diol 3-acetate 5-p-nitrobenzoate (VIb).

(E)-3 β -Tosyloxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5-one (IIb). — To a solution of (E)-3 β -hydroxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5-one (IIa)⁴ (18 g) in anhyd. pyridine (270 ml), an excess of *p*-toluenesulfonyl chloride (21.6 g) was added and the reaction mixture was kept at room temperature for 48 hours. It was then poured into ice-cold water (about 500 ml) containing 350 g of cupric sulfate and extracted with diethyl ether. The ethereal layer was washed successively with water, aqueous sodium bicarbonate and water, dried over anhyd. magnesium sulfate, and evaporated (in vacuo) to dryness, to give (E)-3 β -tosyloxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5-one (IIb) (24.9 g, 100%), which was recrystallized from acetone (21.6 g, 86.8%), m.p. 140°; $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ$ ($c=0.53$); IR (KBr): $\nu_{max} = 1704, 1692, 1598, 1194, 1180 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.68$ (Me-18, s), 0.84 (Me-26 and Me-27, d), 0.88 (Me-21, d), 1.70 (Me-19, d), 2.42 (Me aromatic, s), 4.65 (HC-1, broad m), 4.96 (HC-3, broad m), centered at 7.62 (aromatic H, q). (Found: C, 73.15; H, 9.54%. $C_{34}H_{48}O_4S$ requires: C, 73.34; H, 9.41%.)

Solvolysis of tosylate (IIb) to 1 α ,3 β -cyclo-5,10-seco-10(19)-cholesten-5-one (VII). — Tosylate (IIb) (20.8 g) was dissolved in anhydrous acetone (2080 ml) containing 5.4 g of sodium acetate ($\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), and the resulting solution was refluxed for 15 days. It was then concentrated (in vacuo) to about 200 ml, diluted with water and extracted with diethyl ether. Working up in the usual manner afforded 1 α ,3 β -cyclo-5,10-seco-10(19)-cholesten-5-one (VII) (13.5 g, 93.9%), m.p. 103° (from acetone); $[\alpha]_D^{20} = +58^\circ$ ($c=0.54$); IR (CCl_4): $\nu_{max} = 3080, 1700, 1638 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.5—0.6$ (two cyclopropane H, m), 0.68 (Me-18, s), 0.86 (Me-26 and Me-27, d), 0.89 (Me-21, d), 4.49 and 4.59 (two exocyclic C-19 vinyl H). (Found: C, 84.24; H, 11.56%. $C_{27}H_{44}O$ requires: C, 84.38; H, 11.46%.)

Lithium aluminium hydride reduction of ketone (VII) and acetylation of the 5-epimeric alcohol products (VIIIa) and (IXa). — Ketone (VII) (9.70 g) in 150 ml of dry diethyl ether was reduced with lithium aluminium hydride (1.4 g) suspended in 40 ml of dry diethyl ether in the usual way, to give a mixture of 5 α - and 5 β -ols (VIIIa) and (IXa) (as one spot on TLC). This mixture was acetylated with acetic anhydride (45 ml) in pyridine (70 ml) at room temperature for 15 hours; after working up (in the usual way), the resulting 5 α - and 5 β -acetates (VIIIb) and (IXb) were separated by column chromatography on silica gel (400 g). Light petroleum-benzene (80:20, v/v) gave 3.70 g (34.2%) of 1 α ,3 β -cyclo-5,10-seco-10(19)-cholesten-5 α -ol acetate (VIIIb), which was recrystallized from acetone (3.30 g, 30.5%), m.p. 104°; $[\alpha]_D^{20} = +38^\circ$ ($c=0.46$); IR (KBr): $\nu_{max} = 3080, 3025, 1730, 1640, 1248 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta = 0.4—0.65$ (two cyclopropane H, broad m), 0.78 (Me-18, s), 0.87 (Me-26 and Me-27, d), 0.90 (Me-21, d), 2.00 (AcO, s), 4.46 and 4.55 (two exocyclic vinyl H at C-19), 5.24 (HC-5, m). (Found: C, 81.36; H, 11.36%. $C_{29}H_{48}O_2$ requires: C, 81.25; H, 11.29%.)

Elution with light petroleum-benzene (60:40, v/v) afforded 3.57 g (33.0%) of 1 α ,3 β -cyclo-5,10-seco-10(19)-cholesten-5 β -ol acetate (IXb), as an oil; $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$ ($c=1.95$); IR (CCl_4):

* This diol (IVd) was obtained from (Z)-3 β -acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5-one (I), as mentioned above, by the procedure described in Part VI of this Series³.

$\nu_{max}=3070, 3010, 1730, 1625, 1238 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta=0.4-0.60$ (two cyclopropane H, broad m), 0.72 (Me-18, s), 0.86 (Me-26 and Me-27, d), 0.91 (Me-21, d), 1.97 (AcO, s), 4.45 and 4.54 (two exocyclic vinyl H at C-19), 4.82 (HC-5, m); mass spectrum: $m/e=428 (M^+)$.

Hydrolysis of acetate (IXb) to $\alpha,3\beta$ -cyclo-5,10-seco-10(19)-cholesten-5 β -ol (IXa). — A solution of acetate (IXb) (3.0 g) in 300 ml of 5% methanolic potassium hydroxide was kept at room temperature for 2 hours. It was then diluted with water (100 ml), and the precipitated $\alpha,3\beta$ -cyclo-5,10-seco-10(19)-cholesten-5 β -ol (IXa) (2.68 g, 99.3%) was filtered off and recrystallized from acetone-methanol, m.p. 107°; $[\alpha]_D^{20} = +40^\circ$ ($c=0.75$); IR (CCl_4): $\nu_{max}=3620, 3070, 1620, 1020, 870 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\nu=0.35-0.45$ (two cyclopropane H, m), 0.73 (Me-18, s), 0.84 (Me-26 and Me-27, d), 0.87 (Me-21, d), 3.60 (HC-5, m), 4.38 and 4.45 (two exocyclic vinyl H at C-19). (Found: C, 83.67; H, 11.87%. $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_2$ requires: C, 83.87; H, 11.99%.)

Acetolysis of alcohol (IXa) and isolation of (E)-3 β -acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5 β -ol (VIa). — To a solution of alcohol (IXa) (2.66 g) in glacial acetic acid (210 ml), anhydrous potassium acetate (708 mg) was added and the mixture heated at 50° for 24 hours. It was then diluted with water, extracted with diethyl ether, the ethereal layer neutralized with aqueous sodium bicarbonate, washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate and evaporated to dryness under reduced pressure. The residue (2.95 g) was chromatographed on a column of silica gel (90 g). Elution with light petroleum-benzene (50:50, v/v) afforded $\alpha,3\beta$ -cyclo-5,10-seco-10(19)-cholesten-5 β -ol acetate (IXb) (90 mg, 3.0%), which was identified by comparison with an authentic sample (see above). With benzene-diethyl ether (97:3, v/v), 320 mg (12.0%) of starting alcohol (IXa) was recovered. Benzene-diethyl ether (95:5, v/v) eluted (E)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 $\beta,5\beta$ -diol diacetate (VIc) (360 mg, 10.7%), which was recrystallized from methanol (306 mg, 9.1%), m.p. 104–105°; $[\alpha]_D^{20} = +40^\circ$ ($c=0.50$); IR (KBr): $\nu_{max}=1745, 1248, 1110 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta=0.70$ (Me-18, s), 0.86 (Me-26 and Me-27, d), 0.89 (Me-21, d), 1.67 (Me-19, d), 1.92 and 1.94 (two s for two AcO), 4.80 (HC-3 and HC-5, m), 5.28 (HC-1, m). (Found: C, 76.42; H, 10.66%. $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_4$ requires: C, 76.18; H, 10.72%.)

Elution with benzene-diethyl ether (90:10, v/v) gave 2.20 g (71.6%) of (E)-3 β -acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5 β -ol (VIa), which was recrystallized from acetone-methanol (1.95 g, 63.5%), m.p. 97–99°; $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$ ($c=0.95$); IR (KBr): $\nu_{max}=3370, 1730, 1710, 1250, 1030 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta=0.68$ (Me-18, s), 0.85 (Me-26 and Me-27, d), 0.89 (Me-21, d), 1.63 (Me-19, s), 2.00 (AcO, s), 3.85 (HC-5, m), 4.75 (HC-3, m), 5.10 (HC-1, m). (Found: C, 77.81; H, 11.48%. $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$ requires: C, 77.97; H, 11.28%.)

Conversion of alcohol (VIa) to (E)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 $\beta,5\beta$ -diol 3-acetate 5-p-nitrobenzoate (VIb). — A solution of alcohol (VIa) (1.80 g) in anhydrous pyridine (40 ml) was treated with p-nitrobenzoyl chloride (1.65 g), and the mixture kept at room temperature for 24 hours. Upon working up (as described above for IVe), (E)-5,10-seco-1(10)-cholestene-3 $\beta,5\beta$ -diol 3-acetate 5-p-nitrobenzoate (VIb) was obtained (2.39 g, quantitative yield), which was purified by crystallization from acetone (1.87 g, 77.9%), m.p. 106–108°; $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$ ($c=1.02$); IR (CCl_4): $\nu_{max}=1735, 1720, 1595, 1520, 1265, 1230, 1095 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta=0.68$ (Me-18, s), 0.84 (Me-26 and Me-27, d), 0.90 (Me-21, d), 1.70 (Me-19, s), 1.98 (AcO, s), about 5.10 (HC-3 and HC-5, m), about 5.30 (HC-1, m), 8.20 (four aromatic H, q). (Found: C, 72.71; H, 8.92; N, 2.50%. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{N}$ requires: C, 72.57; H, 8.97; N, 2.35%.)

ИЗВОД

СИНТЕЗА *para*-НИТРОБЕНЗОАТНИХ ЕСТАРА (Z)- И (E)-3 β -АЦИЛОКСИ-5,10-СЕКО-1(10)-ХОЛЕСТЕН-5 β -ОЛА

ЉУБИНКА ЛОРЕНЦ, МИЛАН ДАБОВИЋ, НИКОЛА ВУЛЕТИЋ И МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету Универзитета у Београду и Институт за Хемију Технологију и Меша. Гурину, Београд

Диестри (Z)-5,10-секо-1(10)-холестен-3 $\beta,5\beta$ -диол-ди-p-нитробензоат (IVe) и (E)-5,10-секо-1(10)-холестен-3 $\beta,5\beta$ -диол-3-ацетат-5-p-нитробензоат (VIb), који имају исту конфигурацију на хиралним центрима C(3) и C(5) али различиту стереохемију око 1(10)-двогубе везе, синтетизовани су, у више фаза, из (Z)- односно (E)-3 β -ацетокси-5,10-секо-1(10)-холестен-5-она (I односно II).

(Примљено 1. фебруара 1978)

REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc and V. Pavlović, *Tetrahedron*, **33**, 441 (1977)
2. M. Lj. Mihailović, M. J. Gašić, M. Dabović and Lj. Lorenc, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **37**, 151 (1972)
3. M. Lj. Mihailović, M. J. Gašić, I. Juranić and Lj. Lorenc, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **36**, 401 (1971)
4. M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, M. Gašić, M. Rogić, A. Melera and M. Stefanović, *Tetrahedron*, **22**, 2345 (1966)

SOME PROPERTIES OF THE TOPOLOGICAL RESONANCE ENERGY

IVAN M. GUTMAN

Faculty of Science, University of Kragujevac, YU-34000 Kragujevac

(Received 18 November 1977)

Some properties of the topological resonance energy¹⁻⁴ (TRE) are analysed. Lower and upper bounds and an approximate formula for TRE are obtained. The relation between TRE and the Dewar resonance energy (DRE) is examined; it is found that the dependence between TRE and DRE is not linear. The acyclic charges and the acyclic bond orders are defined by analogy to the π -electron charges and bond orders. The main properties of these quantities are established. In particular, the acyclic bond order can be used for the calculation of the local aromatic character of a conjugated molecule.

INTRODUCTION

Topological resonance energy (TRE) was introduced¹ as a mathematically consequent formulation of the concept of the Dewar resonance energy² (DRE). It has been shown³ that TRE has two important advantages over DRE: it covers the field of all conjugated systems (including ions, radicals etc.) and it needs no *ad hoc* semiempirical parameters. Recently Aihara⁴ came independently to equivalent ideas and applied them to various chemical problems.⁵

A number of algebraic properties of TRE was examined in refs. 1 and 3. In the present work we shall derive some additional relations for this quantity. Our symbolism will mainly follow that of ref. 3, except that total π -electron energy and the reference structure energy will be denoted by E and E^{ac} , instead of E_π and E_π (ref. structure). Hence,

$$\text{TRE} = E - E^{ac} = (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} \ln |P(G, ix)/P^{ac}(G, ix)| dx \quad (1)$$

where i is the imaginary unit, while $P(G, x)$ and $P^{ac}(G, x)$ are the characteristic and the acyclic polynomial³, respectively, of the molecular graph G . This latter polynomial is written in the form⁶

$$P^{ac}(G, x) = \sum_{j=0}^N a_j^{ac}(G) x^{N-j}. \quad (2)$$

For the purposes of the present considerations certain properties of the coefficients $a_j^{ac}(G)$ are of importance. These are proved elsewhere^{1,7}.

$$a_2^{ac} = 1; \quad a_2^{ac} = \nu; \quad a_{N/2}^{ac} = K. \quad (3)$$

Here and later ν denotes the number of edges in G and K the number of Kekulé structures.

BOUNDS AND APPROXIMATE FORMULA FOR TRE

TRE can be estimated using the previously derived⁸ upper and lower bounds for total π -electron energy, namely

$$2D \leq 2Nv - E^2 \leq (N-2)D, \quad (4)$$

where $D=2v - NA^{4/N}$ and A is the algebraic structure count⁹. Note that in the majority of molecular graphs of interest in chemistry, A coincides with K .

An analogous reasoning as in ref. 8 gives

$$2D^{ac} \leq 2Nv - (E^{ac})^2 \leq (N-2)D^{ac} \quad (5)$$

with $D^{ac}=2v - NK^{2/N}$. Combination of eqs. (4) and (5) yields

$$\begin{aligned} [2N - (N-2)D]^{1/2} - (2Nv - 2D^{ac})^{1/2} &\leq \text{TRE} \leq \\ &\leq (2Nv - 2D)^{1/2} - [2Nv - (N-2)D^{ac}]^{1/2} \end{aligned} \quad (6)$$

A simplification of formula (6) is gained by applying the well known relation $1-x \leq (1-x)^{1/2} \leq 1-x/2$, which holds for $0 \leq x \leq 1$. Hence,

$$\begin{aligned} [2Nv - (N-2)D]^{1/2} - (2Nv)^{1/2} - 2D^{ac} &= (2N)^{1/2} \{ [1 - (N-2)D/(2Nv)]^{1/2} - \\ - [1 - D^{ac}/(Nv)]^{1/2} \} &\geq (2Nv)^{1/2} [1 - (N-2)D/(2Nv) - 1 + D^{ac}/(2Nv)] = \\ = (2Nv)^{-1/2} [D^{ac} - (N-2)D] \end{aligned}$$

and similarly,

$$(2Nv - 2D)^{1/2} - [2Nv - (N-2)D^{ac}]^{1/2} \leq (2N)^{-1/2} [(N-2)D^{ac} - D].$$

This finally results in the inequalities

$$(2Nv)^{-1/2} [D^{ac} - (N-2)D] \leq \text{TRE} \leq (2Nv)^{-1/2} [(N-2)D^{ac} - D]. \quad (7)$$

The assumption that both the lower and the upper bound are equally accurate leads to the simple approximation

$$\text{TRE} \approx \frac{1}{2} (2Nv)^{-1/2} [D^{ac} - (N-2)D + (N-2)D^{ac} - D]$$

i.e.

$$\text{TRE} \approx \left(\frac{N}{2} \right) (2Nv)^{-1/2} (A^{4/N} - K^{2/N}). \quad (8)$$

Although eq. (8) describes correctly the dependence of TRE on the main structural features of the molecule, it gives unsatisfactory numerical results.

A more adequate approximation of the same type is obtained by taking the arithmetic mean of the two bounds in (6) and using the relation $\sqrt{1-x} \approx 1-x/2$ for small x .

$$\text{TRE} \approx (N^3/32v)^{1/2} (A^{4/N} - K^{2/N}). \quad (9)$$

Both eqs. (8) and (9) exhibit the fact that TRE slightly increases with increasing number of vertices, that is with the increasing size of the molecule. In addition, the sign of TRE depends solely on the number and parity of the Kekulé structures.

In particular, if $A^2 > K$, it is $TRE > 0$ and the molecule is predicted to be aromatic. Note that in all benzenoid molecules it is¹⁰ $A = K \geq 2$ and consequently, all benzenoid systems have $TRE > 0$.

If the conjugated molecule has a unique Kekulé structure, all its double and single bonds are localized. On the other hand, for these molecules it is $A = K = 1$ and from either (8) or (9) one deduces that $TRE = 0$. Hence, conjugated molecules with localized double and single bonds are predicted to be non-aromatic. If the conjugated system possesses Kekulé structures of both parity⁹, it can happen that $A^2 < K$, which then implies a negative TRE value and the prediction of an anti-aromatic behaviour for the corresponding compound.

All these conclusions are in full agreement with the previous numerical investigations².

RELATION BETWEEN TRE AND DRE

Because of the considerations which led to the formulation of TRE³, it was expected that TRE and DRE have similar numerical values¹¹ and that there exists a linear correlation between them. Numerical testing³ showed that the relation between TRE and DRE is only roughly linear. In this section we shall analyse this question using analytical methods.

Let $P(K, x)$ be the characteristic polynomial of a Kekulé structure. Of course,

$$P(K, x) = (x^2 - 1)^{N/2} = x^N - (N/2)x^{N-2} + \dots + (-1)^{N/2} \quad (10)$$

and $E(K) = N$. Eq. (1) can be now rewritten as

$$TRE = E - E(K) - [E^{ac} - E(K)] = E - N - (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} W dx \quad (11)$$

where $W = \ln |P^{ac}(G, ix) / P(K, ix)|$. Simple analysis based on eqs. (3) and (10) gives

$$W \sim \begin{cases} \ln K & \text{for small } |x| \\ (\nu - N/2)x^{-2} & \text{for large } |x| \end{cases}$$

Therefore the integral in eq. (11) can be approximated by

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W dx \approx \int_{-\infty}^{-u} (\nu - N/2)x^{-2} dx + \int_u^{-u} (\ln K + ax^2) dx; \quad a = (\nu - N/2)u^{-4} - u^{-2} \ln K.$$

The value of the constant a is determined from the requirement that W is a continuous function of x . The parameter u is evaluated below. Proper integration gives now

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W dx \approx (8/3)u(\nu - N/2) + (4u/3) \ln K,$$

and finally

$$\text{TRE} \approx E - N - (8/3\pi u)(v - N/2) + (4u/3\pi) \ln K. \quad (12)$$

Since the number of double and single bonds in a molecule is $n_+ = N/2$ and $n_- = v - N/2$, respectively, we can interpret $8/3\pi u$ as the energy of a single polyene bond in the reference structure³. Then

$$E - N - (8/3\pi u)(v - N/2) = E - (n_+ E_+ + n_- E_-) = \text{DRE}.$$

It is known¹² that $E_+ = 2.0$ and $E_- = 0.52$ (in β units). Therefrom we determine $u = 1.63$. Eq. (12) is transformed accordingly into $\text{TRE} \approx \text{DRE} + 0.69 \ln K$, which shows that the deviation of TRE from DRE is proportional to the logarithm of the number of Kekulé structures. Therefore, the previous assumption that TRE and DRE are fully equivalent is to be slightly modified. Caution is especially necessary in the case of large polycyclic systems where K has usually large values.

ACYCLIC CHARGES

The π -electron charge Q_s of the site s in a conjugated molecule is obtained from the following formula $Q_s = \partial E / \partial A_{ss}$. Here and later A_{st} denotes the element of the adjacency matrix of the molecular graph (cf. eq. (4) in ref. 3). The „acyclic charge“, Q_s^{ac} can be defined in an analogous manner as $Q_s^{ac} = \partial E^{ac} / \partial A_{ss}$. We prove now that for all sites s it holds

$$Q_s^{ac} = 0. \quad (13)$$

Let G_h be obtained¹³ by inserting a loop of weight h to the vertex s of the graph G and let E_h^{ac} be the corresponding reference structure energy. Then

$$Q_s^{ac} = \left[\frac{\partial E_h^{ac}}{\partial h} \right]_{h=0}. \quad (14)$$

Now we can use the identities^{13,14}

$$E_h^{ac} - E^{ac} = (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} |Pac(G_h, ix) / Pac(G, ix)| dx$$

and¹

$$Pac(G_h, x) = Pac(G, x) - h Pac(G-s, x).$$

In the latter formula $G-s$ denotes the graph obtained by deletion of the vertex s from G . Direct calculation gives

$$\frac{\partial E_h^{ac}}{\partial h} = (h/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} [|Pac(G, ix) / Pac(G-s, ix)|^2 + h^2]^{-1} dx,$$

Substitution of this equation back into (14) leads straightforwardly to eq. (13).

The result (13) is by no means a surprising one, since it is known that non-zero π -electron charges arise only if odd-membered cycles are present in the molecule¹⁸. In the acyclic charge the effect of all cycles is neglected and consequently, Q_i^{ac} must vanish.

We shall demonstrate now that a similarly defined quantity, the „acyclic bond order“ has less trivial properties.

ACYCLIC BOND ORDER

The bond order p_{st} between the sites s and t fulfills the identity $p_{st} = \frac{1}{2} \partial E / \partial A_{st}$. The „acyclic bond order“ p_{st}^{ac} can be introduced analogously as $p_{st}^{ac} = \frac{1}{2} \partial E^{ac} / \partial A_{st}$. Let G_k be a graph possessing an edge e_{st} of weight k between the vertices s and t and let E_k^{ac} be the corresponding reference structure energy. Then we have $p_{st}^{ac} = \frac{1}{2} [\partial E^{ac} / \partial k]_{k=k_0}$, where $k_0 = 1$ if s and t are adjacent and $k_0 = 0$ if s and t are not adjacent. The acyclic polynomial of G_k obeys the relation¹

$$P^{ac}(G_k, x) = P^{ac}(G - e_{st}, x) - k^2 P^{ac}(G - s - t, x)$$

where $G - e_{st}$ is obtained by deletion of the edge e_{st} from the graph G , and $G - s - t$ is obtained by deletion of the vertices s and t from G . A procedure which is equivalent to that in the previous section gives for adjacent s and t

$$p_{st}^{ac} = (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} |P^{ac}(G - s - t, ix) / P^{ac}(G, ix)| dx$$

and $p_{st}^{ac} = 0$ for non-adjacent s and t .

The bond orders fulfil the well known identity

$$2 \sum_{s-t} p_{st} = E \tag{15}$$

where the summation goes over all pairs of adjacent vertices s and t . It will be shown here that an analogous relation is valid also for acyclic bond orders, namely

$$2 \sum_{s-t} p_{st}^{ac} = E^{ac} \tag{16}$$

In order to prove (16) we shall need the following two relations between acyclic polynomials

$$dP^{ac}(G, x) / dx = \sum_{s-t}^N P^{ac}(G - s, x) \tag{17}$$

and

$$P^{ac}(G, x) = x P^{ac}(G - s, x) - \sum_t P^{ac}(G - s - t, x) \tag{18}$$

where \sum_t denotes summation over all vertices t which are adjacent to s . Eqs. (17) and (18) will be proved elsewhere¹⁶. Now, the reference structure energy can be written in the form¹⁷

$$E^{ac} = (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[N - \frac{x \, dP^{ac}(G, ix)/dx}{P^{ac}(G, ix)} \right] dx. \quad (19)$$

Substituting eq. (17) into (19) one obtains

$$E^{ac} = \sum_{s=1}^N (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - ix P^{ac}(G-s, ix)/P^{ac}(G, ix)] dx$$

which is further transformed by means of (18) into

$$E^{ac} = \sum_{s=1}^N \sum_t (1/\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} |P^{ac}(G-s-t, ix)/P^{ac}(G, ix)| dx.$$

Eq. (16) follows now from the fact that $\sum_{s=1}^N \sum_t = 2\sum_{s-t}$.

According to (15), the bond order p_{st} is the half of the fraction of the total π -electron energy which is associated with the bond st . By analogy, eq. (16) describes the same kind of decomposition of the reference structure energy. The combination of eqs. (15) and (16) with the definition of TRE gives

$$\text{TRE} = \sum_{s-t} \text{BRE}_{st} \quad (20)$$

where BRE is defined as $\text{BRE}_{st} = 2(p_{st} - p_{st}^{ac})$. From (20) is seen that BRE_{st} presents that part of the topological resonance energy which corresponds to the bond st of the molecule.

Since TRE is related to the aromatic character of a conjugated compound as a whole, it is justified to assert that BRE will be a measure of the local aromatic character of a particular bond. Therefore the name „bond resonance energy“ BRE will be proposed for this quantity.

Numerical investigations on the BRE index will be reported in a later communication.

ИЗВОД

НЕКЕ ОСОБИНЕ ТОПОЛОШКЕ ЕНЕРГИЈЕ РЕЗОНАНЦИЈЕ

ИВАН М. ГУТМАН

Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу

Анализиране су неке особине тополошке енергије резонанције (TRE). Добивене су горње и доње међе као и једна приближна формула за TRE. Испитивана је веза која постоји између TRE и Dewar-ове енергије резонанције; нађено је да ова веза није линеарна. По аналогији са π -електронским набојем и редом везе дефинисани су ациклични набој и ациклични ред везе. Установљене су основне особине ових величина. Показано је да би се ациклични ред везе могао користити за рачунање локалног ароматичног карактера у конјугованим молекулима.

(Примљено 18. новембра 1977)

REFERENCES

1. I. Gutman, M. Milun and N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **48**, 87 (1976)
2. A detailed discussion about the DRE concept and a full list of references can be found elsewhere²
3. I. Gutman, M. Milun and N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1692 (1977)
4. J. Aihara, *Ibid.*, **98**, 2750 (1976)
5. J. Aihara, *Ibid.*, **99**, 2048 (1977)
6. Eq. (2) is the same as eq. (23) in ref. 3. Note that there is a printing error in eq. (23) of ref. 3.
7. I. Gutman, *Publ. Inst. Mat. (Beograd)* **22**, 63 (1977)
8. I. Gutman, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 283 (1974)
9. C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2732 (1969)
10. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **46**, 209 (1974)
11. TRE is adjusted to reproduce the DRE's in all cases where DRE is defined. However, DRE cannot be determined for a wide class of conjugated systems. No such restriction exists for TRE
12. M. Milun, Ž. Sobotka and N. Trinajstić, *J. Org. Chem.*, **37**, 139 (1972)
13. For further details see: I. Gutman and S. Bosanac, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 371 (1976)
14. C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.*, 3111 (1954)
15. I. Gutman, N. Trinajstić and T. Živković, *Tetrahedron*, **29**, 3449 (1973) and references therein
16. I. Gutman and H. Hosoya, *Theoret. Chim. Acta*, in press
17. C. A. Coulson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **36**, 201 (1940)

SHORT-TERM (ANNUAL) FLUCTUATIONS OF ATMOSPHERIC ^{14}C CONCENTRATIONS

NINA D. DRNDARSKI*

Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G 12 8QQ, Great Britain

(Received 12 December 1977)

Recent work^{1,2} has questioned the assumed constancy of natural ^{14}C concentrations over short time intervals of 1 to 11 years and has thus implied the reduced effectiveness of present calibration curves in the age correction of short-lived dating samples. Annual atmospheric ^{14}C concentration have therefore been studied through an analysis of single tree rings. Natural radiocarbon fluctuations over the 11-year sunspot cycle can not be unambiguously identified but statistical treatment of all available data suggests that cycles of variable periods and amplitudes may occur.

INTRODUCTION

It has been suggested that short-term variations of atmospheric ^{14}C could have their origin in supernova explosion³, in phenomena like the Tunguska meteorite catastrophe^{4,5} or in the 11-year sunspot cycle⁶⁻⁸. Baxter and Walton¹ attributed the 20th century annual ^{14}C variations to a combination of isotope production rate modulation by solar activity and of variable injection of radiocarbon from its stratospheric source into the troposphere. These workers found cyclic variations of 3% in atmospheric ^{14}C concentrations and that maximum ^{14}C concentration is attained about 1 year before a sunspot minimum. Furthermore, Baxter and Farmer² observed cyclic fluctuations of 2% in atmospheric ^{14}C levels for the time interval between 1829 and 1865. However, between the two sets of Glasgow data there appears to be a difference in the phase shift of maximum correlation e.g. during the period 1829—1865 maximum ^{14}C levels are attained 5 years after sunspot minimum or 1 year before sunspot maximum. Because of this 180° difference in phase shift, it is unlikely that the theory postulated here can directly account for the ^{14}C fluctuations during 1829—1865 unless temporal variations of solar sensitive stratosphere/troposphere exchange mechanism can occur. This discovery of 2 to 3% fluctuations in the atmospheric radiocarbon concentration over the 11-year sunspot cycle conflicts with the traditional view shared by many ^{14}C chronologists that deviations of this magnitude are impossible on the time scale of 11-years⁹⁻¹². Thus Damon *et al.*⁹ used a Douglas fir for the 15 year period from A.D. 1940 to 1954 (this period is contemporaneous with some agricultural products measured by Baxter and Walton) in an attempt to provide further experimental evidence on this topic. The ca. 3 per mille amplitude variation during the 11-year solar cycle was attributed to attenuation of radiocarbon fluctuations by the atmosphere through its function as a low pass filter. The ^{14}C maximum lagged the sunspot minimum by approximately 2 years and, likewise, the ^{14}C minimum lagged the sunspot maximum by about the same amount.

* Present address: Admirala Geprata 10, YU-11000 Belgrade.

SAMPLE SELECTION AND COLLECTION

It must be assumed in ^{14}C studies of tree rings that each ring participates in the carbon cycle for 1 year only, and thereafter remains a closed system. After correction for slight changes in isotopic ratio (^{13}C) which occur during the biochemical reactions in a plant, the ^{14}C activity measured for any tree ring should be representative of the ^{14}C activity in the atmosphere at that time. For measurement of annual ^{14}C levels in particular it is essential that samples indicate the average atmospheric ^{14}C concentrations during a time interval of 1 year or less. In addition, there must not be any exchange of carbon between „death“ (*i.e.* removal from the carbon exchange cycle) and analysis. The direct fixation of atmospheric CO_2 for cell synthesis suggests that the plant ^{14}C content is indeed closely related to atmospheric ^{14}C levels. The samples studied here were single tree rings separated from:

— an 18th century Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) from Inverness-shire (5°W 5°N) which was planted in 1738 and felled in 1973. The Scotch Pine was collected from the lone-standing site far from the effects of any localized forest atmosphere. It had grown before the times of large industrial input of fossil carbon into the atmosphere. Therefore, it should not indicate a Suess effect on its early rings. As Scots Pine was perfectly preserved with sharply distinguished and wide tree rings it was possible to count the rings and establish calendar ages for the tree ring sequence.

— Ynyslas Pine (*Pinus Sylvestris*), approximate age 4700 yrs, collected near Ynyslas (Wales) (4°W , 52°N) and

— Clarach Oak (*Quercus robur*), approximate age 5500 yrs, collected near Clarach (Wales) (4°W , 52°N). Ynyslas Pine and Clarach Oak were from submerged forest sites, the preserved remains of forest killed by rising of the sea level. These samples, selected because of their wide annual growth rings, permit the possibility of investigating the natural short term ^{14}C constancy further back in time than has ever been previously possible.

CHEMICAL PRETREATMENT

As stated previously, the prime assumption of the dating method is that samples contain only the original carbon atoms present at the time of isolation from the exchange cycle. Therefore, in the case of the wood handled in this laboratory, all ^{14}C dates are performed on the cellular material of the wood, pure white cellulose. Thus individual tree rings (~ 15 g) from the section of wood are separated by chisel, cut into small fragments and treated with boiling 2M KOH for 6–8 hours. The wood is filtered out, washed with acid solution and distilled water, and added to a bleaching solution. This reagent, containing 110 ml of 1M HCl plus 80 g of NaClO_2 in three litres of distilled water, removes lignin and oxidizes components not removed during treatment with the alkali. Pure cellulose (6–8 g) is generally obtained after bleaching for 48 hours at 70° to 80°C . Each sample must finally be converted to pure CO_2 in two stages involving preparation and then purification of the gas. CO_2 is prepared and roughly purified by combustion of the sample and precipitation as BaCO_3 . The dioxide is liberated from the carbonate by phosphoric acid and subjected to a reversible CaCO_3 formation in a furnace in order to remove any residual electronegative impurities and regenerate the CO_2 for proportional gas counting.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In assessing the existence or otherwise of the postulated 11-year period oscillations in atmospheric ^{14}C levels, an appropriate mathematical model and calculation procedure were required. Since both sunspot numbers and ^{14}C levels

are reported to show cyclic variations, a reasonable approach would seem to involve trigonometric functions as follows:

$$W = B_0 + B_1 t + B_2 \cos \left[\frac{2\pi}{T} (t - \delta_w) \right] + \text{error}$$

$$\Delta = A_0 + A_1 t + A_2 \cos \left[\frac{2\pi}{T} (t - \delta_\Delta) \right] + \text{error}$$

where W and Δ represent sunspot number and ¹⁴C content respectively, B_0 and A_0 are constants, A_1 and B_1 linear gradients indicative of long term increase, decrease or constancy of ¹⁴C concentrations with time (t), A_2 and B_2 are cycle amplitudes, T is the period of the oscillation and δ_w and δ_Δ are phase lags. These equations can be transformed into simplified forms suitable for computing:

$$W_t = B_0 + B_1 t + B_2 \cos \frac{2\pi}{T} \delta_w \cos \frac{2\pi}{T} t_t + B_2 \sin \frac{2\pi}{T} \delta_w \sin \frac{2\pi}{T} t_t + \text{error}$$

$$W_t = B_0 + B_1 t + B_3 \cos \frac{2\pi}{T} t_t + B_4 \sin \frac{2\pi}{T} t_t + \text{error}$$

where

$$B_3 = B_2 \cos \frac{2\pi}{T} \delta_w$$

$$B_4 = B_2 \sin \frac{2\pi}{T} \delta_w.$$

Thereafter

$$W_t = B_0 + B_1 t + B_3 Z_t + B_4 V_t + \text{error}$$

where

$$Z_t = \cos \frac{2\pi}{T} t_t$$

$$V_t = \sin \frac{2\pi}{T} t_t.$$

B_0 , B_1 , B_3 and B_4 are calculated by the computer; amplitudes and phase lags then quantified *via* the expressions:

$$B_2 = (B_3^2 + B_4^2)^{1/2} \text{ and}$$

$$\tan \frac{2\pi}{T} \delta_w = B_4 / B_3.$$

After the best trigonometric curve fit is obtained by multiple regression analysis, the calculation procedure estimates when peaks occur *i.e.* determines the phase lag of ¹⁴C concentration relative to sunspot numbers. The correlation between these quantities, for the particular time interval being investigated, is found by

linear regression. The period of the sine wave is assumed to be 11 years. The statistical significance of the curve fit is tested according to:

$$F = \frac{R^2/k}{(1-R^2)/(n-k-1)}$$

where F is a distribution, R is the correlation coefficient, n the number of data points and k the number of degrees of freedom.

The ^{14}C data for Scots Pine, Ynyslas Pine and Clarach Oak are shown in figures 1, 2 and 3. Data points are shown with their associated $2\delta_{tot}$ error bars. The best fitting straight lines are drawn through the ^{14}C data points showing long term decrease of ^{14}C levels for both Scots Pine and Clarach Oak, while a long term increase is observed for Ynyslas Pine. The lower section of Fig. 1 presents sunspot number oscillations within the Scots Pine wood growth interval (1740—1760 A.D.) showing a cycle of 11 years, statistically significant at $>0.1\%$ level (*i.e.* there is $>99.9\%$ probability of this cyclic trend being real). Since no calendar age can as yet be assigned either to the Ynyslas Pine (Fig. 2) or to the Clarach Oak (Fig. 3) it is not possible to correlate ^{14}C and sunspots for these samples. For the Scots Pine (Fig. 1) and for Clarach Oak (Fig. 3) the curve fits are

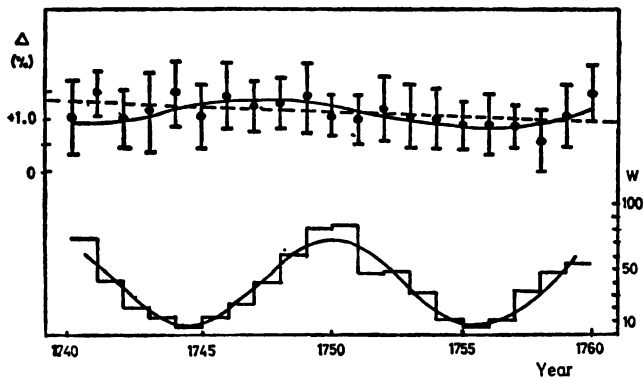


Fig. 1. Glasgow radiocarbon data for Scots Pine

statistically significant at 2.5% and 1% levels respectively, showing an optimum period for Scots Pine ^{14}C values of 15 years and for Clarach Oak, 13 years, with cycle amplitudes (peak to trough) of 0.40% and 2.45% respectively. Since the ^{14}C cycle period for the Scots Pine differs from that of the sunspot cycle for the investigated time interval, it is not meaningful to calculate a phase lag relationship or a correlation between ^{14}C and the sunspot number. In addition, the cycle amplitudes in both Scots Pine and Clarach Oak do not exceed the $2\sigma_{tot}$ error terms quoted for each measurement. For the Ynyslas Pine, however, no statistically significant sine curve was obtained, although curves of various frequencies were tested ($w = \frac{2\pi}{T}$, where $\pi = 3.14$ and $T = 8, \dots, 22$). The 95% confidence interval for Ynyslas Pine data is also shown in Fig. 2. All data points lie within the 95% confidence interval with the exception of two anomalous points probably reflecting normal counting statistical deviation plus some additional error to the measurement procedure.

Considering the ^{14}C data deviations from the best straight line fits for each of the three investigated samples and reviewing the periods and amplitudes of the data oscillations obtained for two samples, Scots Pine and Clarach Oak, no significant

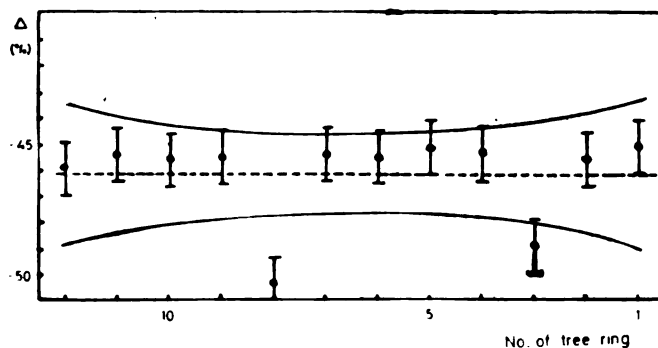


Fig. 2. Glasgow radiocarbon data for Ynyslas Pine

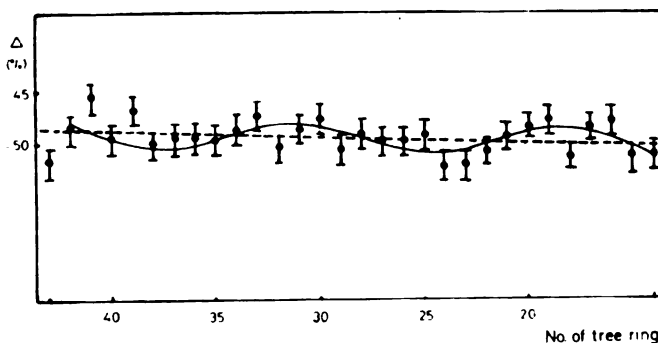


Fig. 3. Glasgow radiocarbon data for Clarach Oak

sunspot related year to year fluctuations in atmospheric ^{14}C concentrations are immediately evident.

It is also of interest to collect and review the relevant data obtained by other workers and to treat their findings by this statistical method. The results are shown in Figures 4a¹³, b¹⁴, c¹⁵, d³, e¹, and f⁹. The results obtained here for Scots Pine, Ynyslas Pine and Clarach Oak tree rings as well as those obtained by recalculation of the other workers data do not allow a unique and unambiguous identification of the 11-year ^{14}C cycle correlated with sunspot numbers and with amplitudes exceeding the errors associated with ^{14}C measurements. By reviewing the results listed in Table I it is evident however that all ^{14}C data with exception of two samples, show some kind of statistically significant cyclic behaviour, with variable periods of 9, 10, 11, 13, 15, and 19 years. Whether these oscillations represent true cycles or they are accidental results of random fluctuations is the key question. It seems therefore that a definitive assessment of the short term cyclic behaviour of ^{14}C requires future ^{14}C analyses of very high precision ($2\sigma_{tot.} = 0.2\%$). With the quality of analytical data presently available it is difficult to distinguish the

experimental scatter of data from any real ^{14}C fluctuations. Furthermore, studies of the phase of the cycles suggest that, if the periodicity has a solar origin, its phase appears to be determined by another mechanism.

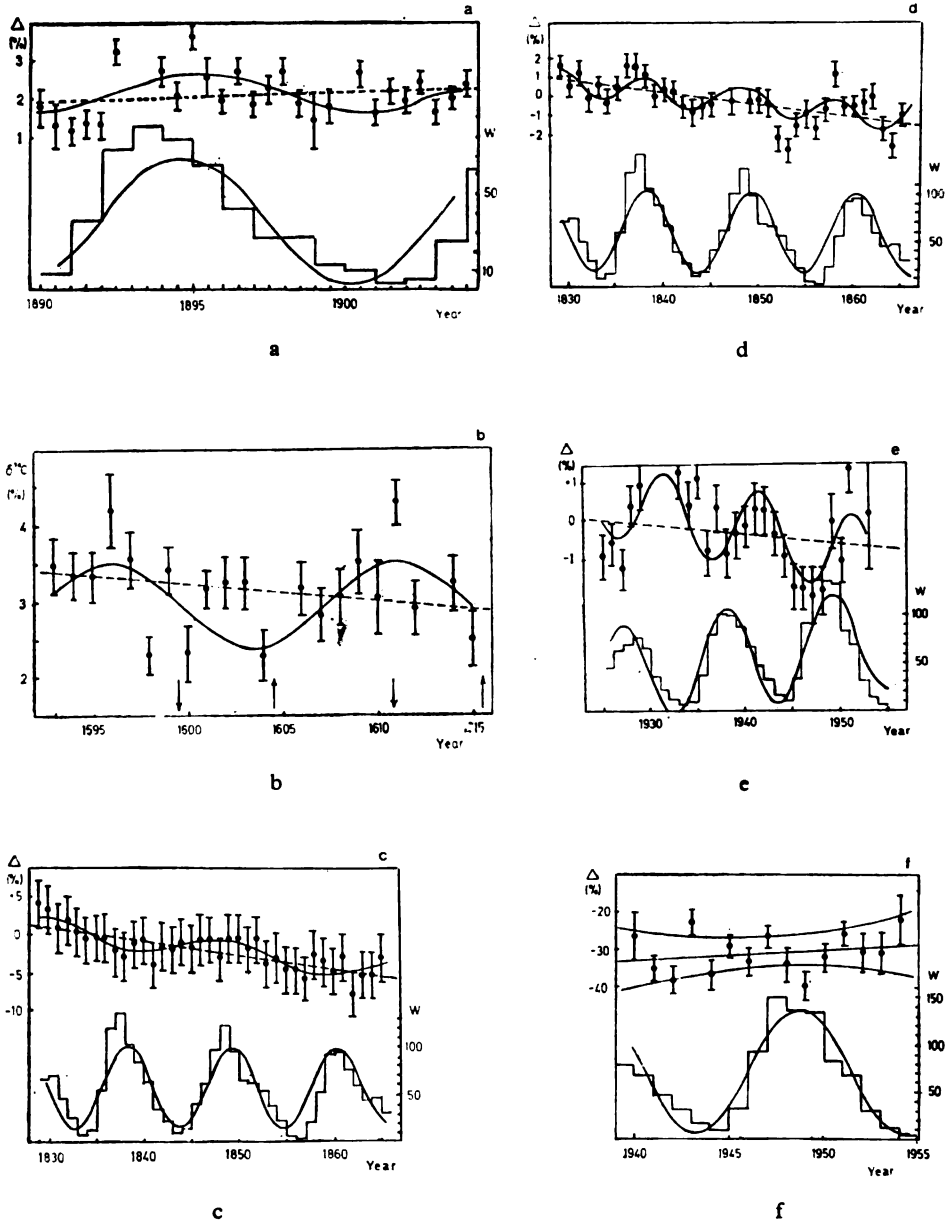


Fig. 4. Various radiocarbon data. a) Three rings, Alekseev *et al.*, 1974; b) Tree rings, Kocharov *et al.*, 1974; c) Tree rings, Stuiver, 1976; d) Tree rings, Baxter and Farmer, 1973; e) Agricultural products, Baxter and Walton, 1970; f) Tree rings, Damon *et al.*, 1973.

TABLE I
Physical data for radiocarbon in samples

Sample	Linear trend (%/y)	Statistical significance curve fit (σ)	Period (y)	Amplitude (%)	Phase lag (y)	Corr. coeff. with SSN (θ)	Stat. sign. of SSN correction (%)
Scots Pine (Fig.1)	-0.017	2.5	15	0.40	-	-	-
Inyalas Pine (Fig.2)	+0.009	-	-	-	-	-	-
Clarach Oak (Fig.3)	-0.056	1.0	13	2.45	-	-	-
Tree rings ¹³ (Fig.4a)	+0.025	2.5	11	0.94	1.50	0.57	1.0
Tree rings ¹⁴ (Fig.4b)	-0.017	5.0	15	1.10	-	-	-
Tree rings ¹⁵ (Fig.4c)	-0.019	0.1	19	0.30	-	-	-
Tree rings ² (Fig.4d)	-0.060	0.1	9	1.30	-	-	-
Agricultural prod. ¹ (Fig.4e)	-0.010	1.0	10	2.10	-	-	-
Tree rings ⁹ (Fig.4f)	+0.028	-	-	-	-	-	-

ИЗВОД

КРАТКОРОЧНЕ (ГОДИШЊЕ) ФЛУКТУАЦИЈЕ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ^{14}C У АТМОСФЕРИ

НИНА Д. ДРНДАРСКИ

Одсек за хемију, Универзитет у Глазгову, Глазгов, В. Британија

Скорањњи рад^{1,2} је довео у питање тачност досадашње претпоставке о константности природних концентрација ^{14}C у атмосфери за краће временске интервале од 1 до 11 година и тако предочио могућу неефикасност садашњих калибрационих кривих за корекцију доба старости узорака са кратким веком живота. Изведен је математички модел који апроксимира понашање ^{14}C у атмосфери. Резултати су статистички обрађивани. Атмосферске флукуације природног ^{14}C у зависности од 11-годишњег циклуса сунчевих пега нису јасно идентификоване, али статистички резултати свих доступних података указују да су циклуси променљивих периода и амплитуда могући.

(Примљено 12. децембра 1977)

REFERENCES

1. M. S. Baxter, A. Walton, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A **318**, 213 (1970)
2. M. S. Baxter, J. G. Farmer, *Earth Planet Sci. Letters*, **20**, 295 (1973)
3. B. P. Konstantinov, G. E. Kocharov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **165**, 63 (1965)
4. C. Cowan, C. R. Alturi, W. F. Lobby, *Nature*, **206**, 861 (1965)
5. A. P. Vinogradov, A. L. Devirts, E. I. Dobkina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **168**, 900 (1966)
6. W. Dyck, „Radiocarbon and Tritium Dating“, *Proc. 6th Inter. Conf., Pullman 1965*
7. V. A. Dolctov, *Soln. Dannye Byull.*, No 9, 69 (1968)
8. A. K. Lavrukhina, V. A. Alekseev, E. N. Galinov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **210**, 941 (1973)
9. P. E. Damon, A. Long, E. I. Walick, *Earth Planet Sci. Letters*, **20**, 300 (1973)
10. M. J. Stuiver, *J. Geophys. Res.*, **66**, 273 (1961)
11. H. E. Suess, *Ibid.*, **70**, 5937 (1965)
12. W. F. Cain, H. E. Suess, *Ibid.*, **81**, 3688 (1976)
13. V. A. Alekseev, L. K. Lavrukhina, T. V. Smirnov, *Proc. 5th National Meeting „Astrophysical Phenomena and Radiocarbon“*, Tbilisy 1974, p. 47
14. G. E. Kocharov, V. A. Dergachev, *Ibid.*, p. 19
15. M. J. Stuiver, pers. comm.
16. V. A. Dergachev, S. Tleugaliev, I. V. Zhitorchuk, *Akad. Nauk SSSR, Lenin's Physics Tech. Inst.* 1976

ADSORPTION OF HYDROGEN AND HYDROXIDE IONS AT
THE NATURAL MAGNETITE — AQUEOUS ELECTROLYTE
INTERFACE*

SLOBODAN K. MILONJIĆ**, ALEKSANDAR LJ. RUVARAC

*Chemical Dynamics Laboratory, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001
Belgrade*

and

MILENKO V. ŠUŠIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 31 January 1978)

The adsorption of hydrogen and hydroxide ions at the natural magnetite — aqueous electrolyte interface was studied by the potentiometric titration method. The adsorption density ($\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}$) was calculated from the experimental data, and presented as function of the solution pH and of the electrolyte (NaCl) concentration. From the experimental data obtained, it was concluded that the magnetite shows anomalous behaviour with respect to H^+ adsorption on other oxides. The observed shift in the zero point of charge (z.p.c.) of the natural magnetite to higher pH values is explained in terms of the soluble polymeric hydro-complexes of iron present in the system investigated. Accordingly, the experimental z.p.c. of the natural magnetite occurs at the pH value which corresponds to the isoelectric point of the soluble complexes of iron.

Radioactivity and insoluble corrosion products can be effectively removed from a pressurized-water reactor coolant by using magnetite bed filters¹⁻⁵. Adsorption properties of natural and synthetic magnetite were investigated in various solutes.⁶

The purpose of this work was to study the adsorption of hydrogen and hydroxide ions on natural magnetite in order to gain a better understanding of the role of surface charges on sorption of corrosion products and radioactivity in water-cooled nuclear reactors.

Experiments were performed with natural magnetite supplied by the „Rudna Glava“ mine in Eastern Serbia. The magnetite was ground and sieved, and the 200—325 mesh fraction was used. The fraction was washed with water and dried at 110° to constant weight.

The content of natural magnetite used in our work was determined by chemical analysis as follows: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} = 93.56\%$; $\text{SiO}_2 = 2.40\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.91\%$; $\text{MgO} = 0.12\%$ and $\text{NiO} = 0.11\%$.

The surface area of the fraction used was determined by the B.E.T. nitrogen adsorption method and the value of $2.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was obtained.

The adsorption of H^+ and OH^- ions was determined by the potentiometric method described by Parks and De Bruyn⁷. In our case the natural magnetite suspensions were titrated in the presence of 0.01—1.0 M NaCl, starting from $\text{pH} \approx 2.5$. The titration rate was chosen from

* Presented at the 19th Annual Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, January 20—22, 1975.

** Parts of this paper were taken from the M.Sc. Thesis of S. K. M., to whom correspondence should be addressed.

the literature data^{6,9} and was 3 pH units per hour in our experiments. Blank titrations were carried out with similar solutions without the oxide. The difference in the concentration of the potential-determining H⁺ and OH⁻ ions between the test suspension and the blank was taken to represent the loss of H⁺ or OH⁻ on the oxide.

The net adsorption density of H⁺ and OH⁻ on the magnetite was calculated directly from the titration curves at different ionic strengths by use of approximations:

$$\sigma S_p = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \approx F\Gamma_{\text{H}^+} \text{ on acid side of z.p.c.}, \quad (1)$$

$$\sigma S_p = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \approx -F\Gamma_{\text{OH}^-} \text{ on alkaline side of z.p.c.} \quad (2)$$

where σ is the surface excess of charge (C cm⁻²), F is the Faraday constant (C equiv.⁻¹), S_p is the specific surface area (cm² g⁻¹), Γ_{H^+} and Γ_{OH^-} are the adsorption densities of H⁺ and OH⁻ ions respectively (equiv. g⁻¹).

The pH measurements were performed by a Beckman pH meter (Research type). Nitrogen was bubbled through the solution during titration. The titration was performed at 20 ± 1° by using a modified apparatus for potentiometric titrations with glass and calomel electrodes. Addition of the titrant (0.1 M NaOH) did not exceed 12 ml in volume of 100 ml of the magnetite suspensions and hence the ionic strength was assumed to be constant during the titration.

The zero point of charge (z.p.c.) is the pH at which the adsorption of the potential-determining ions on the oxide is equal *i.e.* $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$. The point of intersection of titration curves for various ionic strengths represents the z.p.c.

The isoelectric point (i.e.p.) is the pH at which the concentrations of the positively and negatively charged metal complexes in solution are equal. The i.e.p. is measured by electrokinetic methods.

The z.p.c. and the i.e.p. are identical only in the absence of specific adsorption.

The adsorption densities of the potential-determining H⁺ and OH⁻ ions, calculated from the experimental data obtained by titration, are presented in Fig. 1 as a function of the pH and concentration of NaCl solutions. The pH values, where adsorptions of H⁺ and OH⁻ ions were equal, varied from 8.8 to 9.9 and are shifted to lower values with the increasing electrolyte concentrations. These values of pH are not in agreement with the true value⁹ of the z.p.c. of the natural magnetite, being 6.5. Such a disagreement is probably caused by the formation of polymeric hydrocomplexes of iron formed as a consequence of magnetite dissolution. Existence of such complexes is known from the literature¹⁰ dealing with a similar system. Dissolved complexes could be adsorbed on the surfaces or be precipitated. Under such conditions, the experimental z.p.c. of the natural magnetite should occur at the same pH (8.5) as the i.e.p. of the soluble complexes of iron. Indeed, there are several data^{7,8} on the systems involving haematite, for which the z.p.c. is reported in the range 8.5—9.3. Therefore, these data as well as our result should be regarded as a i.e.p.

Increase of the supporting electrolyte (NaCl) concentration leads to a decrease of the adsorption of H⁺ ions as it can be seen from Fig. 1. Such a behaviour of the magnetite in the σ^+ region, also observed by other authors¹¹⁻¹³, is in contrast to the behaviour of the rest of the oxides. According to Ahmed¹³ this behaviour, which was found to be reproducible, is probably due to a different kind of adsorption of H⁺ ions, in the space-charge layer of magnetite. The behaviour of magnetite in the σ^+ region is by no means clear, and requires a more detailed study. In

the σ^- region, Fig. 1, the adsorption of OH^- ions increases with increasing electrolyte concentration, in agreement with the behaviour of other oxides.

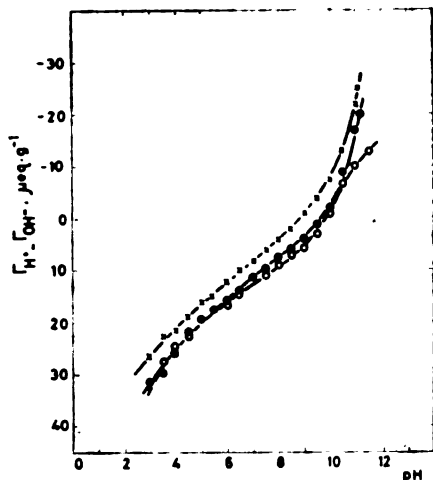


Fig. 1. Adsorption of potential-determining ions (H^+ , OH^-) as a function of the pH and the molar concentration of NaCl (\circ 0.01 M \bullet 0.1 M; \times 1.0 M NaCl).

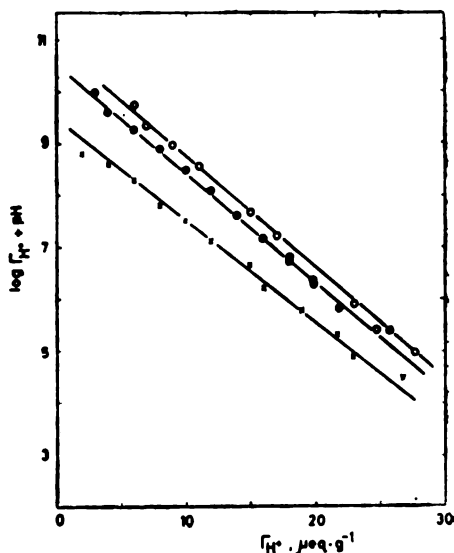


Fig. 2. Graphical presentation of eq. (3) for the adsorption of hydrogen ions on natural magnetite, $t = 20 \pm 1^\circ$ (\circ 0.01 M; \bullet 0.1 M; \times 1.0; M NaCl).

Experimental data on H^+ and OH^- ions adsorption are interpreted by using the double layer model and by using the equation for the electrochemical potential of counterions⁸. For the acid side of the i.e.p. it can be shown⁶ that

$$\log \Gamma_{\text{H}^+} + pH = \log(k_{\text{H}} V_{\text{H}}) - \log [\text{Cl}^-] - \frac{K_1}{2.3} \Gamma_{\text{H}^+} \quad (3)$$

where $k_{\text{H}} = \exp \left[-\frac{\Delta \mu_{\text{H}}^0 - \Delta \mu_{\text{Cl}}^0}{RT} \right]$, V_{H^+} is the maximum number of sites available for H^+ ions, K_1 (meq⁻¹ g) is the interaction constant inversely proportional to Γ_{H^+} .

Function of $\log \Gamma_{\text{H}^+} + pH$ vs. Γ_{H^+} , given by eq. (3), represents a straight line and is shown in Fig. 2. The slopes of the plots for 0.01, 0.1 and 1.0 M NaCl are 0.49, 0.48 and 0.45, respectively, and they represent the interaction constants of the system.

The equation for the negative charge on the alkaline side of the i.e.p. is similar to the equation for H^+ ions⁶:

$$\log \Gamma_{\text{OH}^-} - pH = \log K_{\text{w}} + \log(k_{\text{OH}} V_{\text{OH}}) - \log [\text{Na}^+] - \frac{K_2}{2.3} \Gamma_{\text{OH}^-}. \quad (4)$$

The symbols used in eq. (4) correspond to those used in eq. (3). K_{w} is the appropriate dissociation constant for water.

Equation (4) could not be checked because of a small number of experimental values for Γ_{OH^-} on the alkaline side of the i.e.p.

ИЗВОД

АДСОРПЦИЈА ВОДОНИЧНИХ И ХИДРОКСИЛНИХ ЈОНА НА ГРАНИЧНОЈ
ПОВРШИНИ ПРИРОДНИ МАГНЕТИТ — ВОДЕНИ РАСТВОР ЕЛЕКТРОЛИТА

СЛОБОДАН К. МИЛОЊИЋ, АЛЕКСАНДАР Љ. РУВАРАЦ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, и.бр.522, 11001 Београд

и

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету, и.бр. 550, 11001 Београд

Методом потенциометријске титрације одређена је адсорпција водоничних и хидроксилних јона на природном магнетиту. На основу експерименталних података израчуната је адсорпциона густина ($\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}$) која је приказана у функцији од рН раствора и концентрације електролита (NaCl). Закључено је да магнетит показује аномално понашање у односу на адсорпцију H^+ јона на другим оксидима. Померање тачке нултог наелектрисања (т.н.н.) природног магнетита према вишим вредностима рН објашњено је присуством комплекса гвожђа у раствору. Добијена вредност т.н.н. поклапа се са изоелектричном тачком поменутих комплекса.

(Примљено 31. јануара 1978)

REFERENCES

1. C. F. Baes, Jr., and T. H. Handley, *US AEC Document ORNL* — 3416 (1962)
2. C. F. Baes, Jr., and T. H. Handley, *US AEC Document TID* — 7641 (1962)
3. F. H. Sweeton, C. F. Baes, Jr., R. W. Ray, *US AEC Document ORNL* — 3789 (1965)
4. F. H. Sweeton, C. F. Baes, Jr., R. W. Ray, T. H. Handley, *US AEC Document ORNL* — 3591 (1964)
5. C. F. Paulson, *Chem. Eng. Progr.*, **56**, 64 (1960).
6. Slobodan K. Milonjić, *M. Sc. Thesis*, University of Belgrade, 1973 (and references cited therein).
7. G. A. Parks and P. L. De Bruyn, *J. Phys. Chem.*, **66**, 967 (1962)
8. R. J. Atkinson, A. M. Posner and J. P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, **71**, 551 (1967)
9. S. K. Milonjić, A. Lj. Ruvarc, M. V. Šušić, *Thermochim. Acta*, **11**, 261 (1975)
10. F. H. Sweeton and C. F. Baes, Jr., *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 479 (1970)
11. S. M. Ahmed in „*Oxide and Oxide Films*“, J. W. Diggle, Ed., volume II, Marcel Dekker, New York 1973, p. 453
12. S. M. Ahmed and D. Maksimov, *Can. J. Chem.*, **46**, 3841 (1968)
13. S. M. Ahmed and D. Maksimov, *Mines Branch Research Report*, R 196, Dept. of Energy, Mines, and Resources, Ottawa, Canada, 1968.

МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ОПТИМАЛНИХ УСЛОВА РАЗДВАЈАЊА МУЛТИКОМПОНЕНТНИХ СМЕША ДЕСТИЛАЦИЈОМ

ЈЕЛЕНКА Б. САВКОВИЋ-СТЕВАНОВИЋ, ДУШАН М. СИМОНОВИЋ
и ГОРДАНА Д. ПОПОВИЋ

Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду

(Примљено 8. јула 1977; ревидирано 14. децембра 1977)

У раду је приказан математички модел оптималних услова раздвајања мултикомпонентних смеша континуалном ректификацијом у лабораторијској колони са пуњењем. При том је као технолошки критеријум оптималности изабран степен раздвајања кључних компонената, а као независно променљиве величине састав и проток напојне смеше и рефлуксни однос. Посматрани су и реално ограничавајући параметри у односу на теоријске могућности, који су уведени у оптимални модел као ограничења постављене функције циља. Као модел смеше за испитивање коришћена је тернерна смеша бензол-толуол-ксилол.

УВОД

Извођење математичког модела оптималних услова раздвајања мултикомпонентних смеша у ректификационој колони са пуњењем веома је значајно за успешно вођење овог процеса, имајући у виду да се ефикасност раздвајања различитих смеша у истој колони мења не само због особина саме смеше него и због промене хидродинамичких услова у колони. Такође при промени пуњења или било којег фактора који мења хидродинамичке услове у колони мења се њена ефикасност раздвајања, односно број равнотежних контаката, ступњева.

У циљу извођења опште математичке формуле у којој би биле имплицитиране и карактеристике смеше и одговарајуће карактеристике колоне, извршена су детаљна испитивања у којима је комбинован експеримент са симулирањем појединих делова процеса као под система и целокупног система на дигиталном електронском рачунару.

ИЗВОЂЕЊЕ ОПТИМАЛНОГ МАТЕМАТИЧКОГ МОДЕЛА

Апаратура на којој су вршена експериментална испитивања показана је у раду 1. Равнотежни подаци за смешу бензол-толуол-ксилол повезани са индексима рефракције и густином коришћени су из рада 2.

За колону одређених димензија и пуњења као независно променљиве појављују се састав и проток напојне смеше која се раздваја и рефлуксни однос³.

Да би се у чистом виду посматрао међусобни однос ових променљивих морају се детерминисати неке међузависне променљиве величине, као што су минимални рефлуксни однос R_M , и минимални број равнотежних ступњева N_M за захтевани степен раздвајања⁴. Такође се утврђује зависност

броја равнотежних ступњева N_t од минималног броја равнотежних ступњева N_M и минималног и оперативног рефлуксног односа R_M и R^{5-8} . Трансформисани облик ове зависности дат је на левој страни једнакости (1).

Затим се утврђују могућности постављене колоне експерименталним одређивањем ефикасности њеног рада за различите хидродинамичке услове⁹⁻¹¹. При томе је фактор хидродинамичког струјања ξ доведен у везу са бројем равнотежних ступњева N_t у колони, десна страна једнакости (1). Испитивања су вршена за различите падове притиска и брзине паре кроз колону.

Жељени степен раздвајања ($x_{DLK} - x_{BLK}$) испитиване смеше постиже се за све услове под којима је задовољена следећа једнакост:

$$\frac{0,75 + N_M + 0,75 \left(\frac{R - R_M}{R + 1} \right)^{0,5668}}{0,25 + 0,75 \left(\frac{R - R_M}{R + 1} \right)^{0,5668}} = \frac{1}{0,0355 + 0,0093 \ln \xi} \quad (1)$$

односно, када се изједначе захтеви смеше са једне и могућности колоне с друге стране у погледу броја равнотежних ступњева N_t . Лева страна једнакости (1) је јединствена за целу област $R > R_M$. Десна страна једнакости (1) изведена је за све протоке у радном опсегу колоне до тачке плављења. Хидродинамика колоне у којој су вршена ова испитивања показана је у раду¹⁰.

Дакле сви услови за које важи једнакост (1) представљају оптималне услове раздвајања дате смеше у одређеној колони. Међутим, у току експерименталних испитивања показало се да избор независних променљивих са-става и протока напојне смеше и рефлуксног односа, није потпуно независан и да је ограничен максимално дозвољеним протоком односно брзином плављења у колони. Стога је овај реалан услов рада колоне уведен као ограничење постављене функције циља и гласи:

$$(L_m - F_{LK}) < V_{max} \quad (2)$$

где је $L_m = R D + F$ доњи рефлукс у колони, F_{LK} — лако испарљива компонента у напојној смеши и V_{max} — максимални проток кроз колону.

Тек једначине (1) и (2) заједно представљају математички модел оптималних услова раздвајања мултикомпонентних смеша континуалном дестилацијом у колони са пуњењем.

ДИСКУСИЈА И АНАЛИЗА ПОСТАВЉЕНОГ МОДЕЛА

Детаљна анализа изведеног модела показана је у табlici I. Овде су дате нумеричке вредности изведених параметара за смешу 60 мол. (54,63 зап.)% бензола — 30 мол (32,75 зап.)% толуола — 10 мол (12,60 зап.)% ксилола. У циљу раздвајања ове смеше са степеном раздвајања 0,99, тако да се у дестилату добије 99,5 мол% бензола и 0,5 мол % толуола, а у остатку 0,5 мол % бензола и 74,7 мол % толуола смеша је подвргнута континуалној дестилацији у колони са пуњењем чији хидродинамички услови дозвољавају максимални проток $V_{max} = 29,0$ [ml/min].

ТАБЛИЦА I TABLE

Анализа математичког модела оптималних услова раздвајања
 Analysis of mathematical model of optimal conditions of separation

Рефлуксни однос, R	Бр. рав. ступњева N [лева страна једн. (1)]	проток, F [ml/min], flow															
		6,5		12,5		15,0		20,3		25,0							
Reflux ratio	Nr. of equil. stages N [left side of eq. (1)]	D	B	$(L_m - F_{LK})$	D	B	$(L_m - F_{LK})$	D	B	$(L_m - F_{LK})$	D	B	$(L_m - F_{LK})$				
2	16,7	3,5	3,0	10,0	6,8	5,7	19,3	8,2	6,8	22,2	11,3	9,0	31,8	13,7	11,3	38,8	
4	13,2	3,5	3,0	16,6	6,8	5,7	32,2	8,2	6,8	38,8	11,3	9,0	53,3	13,7	11,3	64,8	
5	12,5	3,5	3,0	20,5	6,8	5,7	39,7	8,2	6,8	47,8	11,3	9,0	65,7	13,7	11,3	89,9	
7	12,0	3,5	3,0	28,0	6,8	5,7	53,5	8,2	6,8	64,2	11,3	9,0	88,3	13,7	11,3	186,4	
10	11,5	3,5	3,0	38,0	6,8	5,7	73,7	8,2	6,8	91,8	11,3	9,0	122,2	13,7	11,3	148,4	
Број рав. ступњева N [десна страна једн. (1)]		15,1		14,8		14,8		14,8		15,3		13,0					
Number of equil. stages N [right side of eq. (1)]		15,1		14,8		14,8		14,8		15,3		13,0					

Према броју равнотежних ступјева жељени степен раздвајања се у датој колони може постићи у целој области за $2 < R \leq 10$ и $6,5 \leq F \leq 25,0$ [ml/min]. Међутим имајући у виду ограничење, дозвољени проток кроз колону, оптимално раздвајање на систему реално се постиже за $F=6,5$ [ml/min] и $2 < R \leq 7$, што у овом случају представља испуњење постављене функције циља. Задовољавајући резултати у погледу ограничавајућих параметара колоне се постижу и при $R=2$ и $6,5 \leq F < 20,3$ [ml/min], али у другим границама оптималности саме функције циља, односно степена раздвајања.

ОЗНАКЕ

- F — напојна смеша [ml/min]
 D — дестилат [ml/min]
 B — остатак [ml/min]
 R — рефлуксни однос
 N — број равнотежних ступјева
 V — проток кроз колону [ml/min]
 L — рефлуксна течност [ml/min]
 ξ — фактор струјања (хидродинамичка карактеристика)
 x — молекулски удео у течной фази

ИНДЕКСИ

- D — дестилат
 B — остатак
 F — напојна смеша
 i — било која компонента
 LK — лака кључна компонента
 M — минимално
 max — максимално
 t — теоријски
 m — све тачке у исцрпљујућој секцији

SUMMARY

MATHEMATICAL MODEL OF OPTIMAL CONDITIONS OF SEPARATION OF MULTICOMPONENT MIXTURES BY DISTILLATION

JELENKA B. SAVKOVIĆ-STEVAŃOVIĆ, DUŠAN M. SIMONOVIĆ and GORDANA D. POPOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

A mathematical model of optimal conditions of separation of multicomponent mixtures by continuous fractional distillation in a laboratory packed column is presented. As an optimal technological criterion the degree of separation of key components was chosen. As independent variables the feed composition, its flow rate, and the reflux ratio were selected. The real limiting conditions, in respect to theoretical possibilities, were observed and introduced into the optimal model as a limitation of the objective function. For the investigation the model mixture of benzene-toluene-xylene was used.

(Received 8 July 1977; revised 14 December 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Savković-Stevanović, G. D. Popović, D. M. Simonović, *Гласник Хем. друштва Београд*, **42**, 273 (1977)
2. J. B. Savković-Stevanović, D. M. Simonović, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 456 (1976)
3. G. D. Popović, J. B. Savković-Stevanović, *Хемијска индустрија*, **31**, 18 (1977)
4. J. B. Savković-Stevanović, G. D. Popović, D. M. Simonović, *Хемијска индустрија* (у штампи)
5. R. E. Gilliland, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1220 (1940)
6. M. V. Winkle, A. W. Tood, *Chem. Eng.*, No 9, 136 (1971)
7. H. E. Eduljee, *Hydrocarbon Process.*, **54**, No 9, 120 (1975)
8. A. Zanker, *Ibid.*, **56**, No 5, 263 (1977)
9. E. Kirschbaum, A. David, *Chem. Ing. Techn.*, **25**, 529 (1953)
10. J. B. Savković-Stevanović, D. M. Simonović, G. D. Popović, *Хемијска индустрија* (у штампи)
11. J. B. Savković-Stevanović, D. M. Simonović, G. D. Popović, *Chem. Ing. Techn.*, **49**, 82 (1977)

HYDRODESULPHURIZATION CATALYSTS. THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON PHASE CHANGES OF CATALYST SUPPORTS

MIRJANA R. JOVANOVIĆ and OLIVERA V. SELAKOVIĆ

*Department of Catalysis, Institute of Chemistry, Technology, and Metallurgy, Studentski trg 16,
YU-11000 Belgrade*

(Received 18 November 1977; revised 14 December 1977)

The effects of thermal treatment conditions on phase changes in supports of commercial Co-Mo and Co-Ni-Mo catalysts for hydrodesulphurization were studied. By use of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, DTA—TG and other standard techniques for general catalyst verification, the phase changes taking place in the catalyst support during thermal treatment at elevated temperatures in a reaction gas stream were examined.

INTRODUCTION

Hydrodesulphurization processes used in refining of petroleum and its derivatives belong to the group of catalytic processes, the potential capabilities of which have not yet been exploited. Desulphurization of a raw material during its preparation for further treatment by catalytic processes, which are affected by the presence of sulphur, is only one of the uses of this process. The flexibility shown in the possibility of refining raw materials in the broader sense, or the re-refining of waste materials, can be of particular importance in the protection of the urban environment against the problems of pollution.

The catalysts efficient in these processes are oxides or sulphides of materials (Co, Ni, Mo and W most frequently) supported, individually or in a mixture, on aluminium oxide or aluminium silicate.

Commercial catalysts usually contain up to 15% of a supported metal component and are defined as „cobalt molybdate“ and „nickel molybdate“, or a combination of these two types. Molybdenum oxide and sulphide, respectively, are the basic components whereas the oxides and sulphides of cobalt and nickel are catalyst promoters.

Fundamental problems relevant to this type of catalysts refer mainly to the metal component interactions as well as their interaction with the support. Investigations of the second interaction type, mentioned above, require detailed knowledge of support properties, having in mind that the support has a specific influence on the activity of the catalyst¹.

It is known² that γ -Al₂O₃ used as carrier cannot be exchanged with another support with the same textural characteristics, because of its specific acidic properties. Research of support phase changes during the catalyst use enables one to study the effect of those changes on ageing of catalysts, which is a very complex process influenced by many factors.

There are numerous data^{1,3} in the literature exclusively discussing the characteristics of model systems of this type involving pure components or binary

mixtures. Studies of complex catalysts, however, are much less common due to the complex nature of the many interactions occurring and the difficulty of unequivocally interpreting the results of the measurements.

Our investigations were directed towards a study of the changes which occur during preheating of industrial catalysts in the case of deranged working conditions by following the support phase changes occurring during heating in a reaction medium. The changes were followed by utilizing X-ray analysis, IR spectroscopy, differential thermal analysis and thermogravimetric analysis.

EXPERIMENTAL

The investigations involved two types of commercial catalysts: Co-Ni-Mo/Al₂O₃, hereinafter referred to as HDS-1, and Co-Mo/Al₂O₃, hereinafter referred to as HDS-2. Samples of unused catalysts, samples of catalysts subjected to thermal treatment under laboratory conditions and a sample of a catalyst used in an industrial process for about 7 years, at normal reaction conditions designated as HDS-1'; were studied.

The thermal treatment of a catalyst under laboratory conditions involved heating samples in a hydrogen-rich gas stream (77% H₂) at an elevated temperature for 70 hours.

By means of standard low-temperature nitrogen adsorption techniques^{4,5}, and accessory techniques for determination of apparent and real catalyst densities, the specific surface and total porosity were determined.

For X-ray analysis a Philips 10 type apparatus was used, with CuK_α radiation. IR spectra were taken by means of the transmission technique (Perkin-Elmer apparatus) over the 4000—1250 cm⁻¹ range. The samples were prepared by pressing pellets containing a mixture of KBr and the catalyst in a ratio of 500:1.

The thermal characteristics were investigated using a MOM-Budapest type derivatograph at 10°/min heating rate, from ambient temperature to 1000°C, in an air stream. The DTA analysis was carried out separately in a „Stanton“ Standata G-25 apparatus at 10°/min heating rate, in air.

RESULTS AND DISCUSSION

X-ray photographs of fresh and laboratory treated samples of HDS-1 and HDS-2 catalysts are shown in Fig. 1, and that of the HDS-1' catalyst sample used under industrial conditions ($p=52-53$ atm; $t=330-340^\circ$, recycle gas containing about 70% H₂, reformer feedstocks as feed) is identical with the HDS-1 spectrum.

For the purpose of showing the obtained results as clearly as possible, Table I lists the characteristic d values of the bands for each of the samples together with the tabulated values for the identified phase. Analysis of fresh samples of HDS-1 catalysts showed obviously distinct bands corresponding to γ -Al₂O₃, while with fresh HDS-2 catalysts these bands were scarcely distinct, and the band with a d value 2.387 did not appear at all. It is apparent from both this and IR analysis that the HDS-2 sample possessed an ill-defined γ -Al₂O₃ structure.

After the thermal treatment the HDS-1 sample showed two new bands. The band with the d value 2.2115 is associated with recrystallization of γ -Al₂O₃, leading to the formation of the new crystal plane, while the band with the d value 2.099 corresponds to the α -form of Al₂O₃, which was, obviously, formed during the thermal treatment.

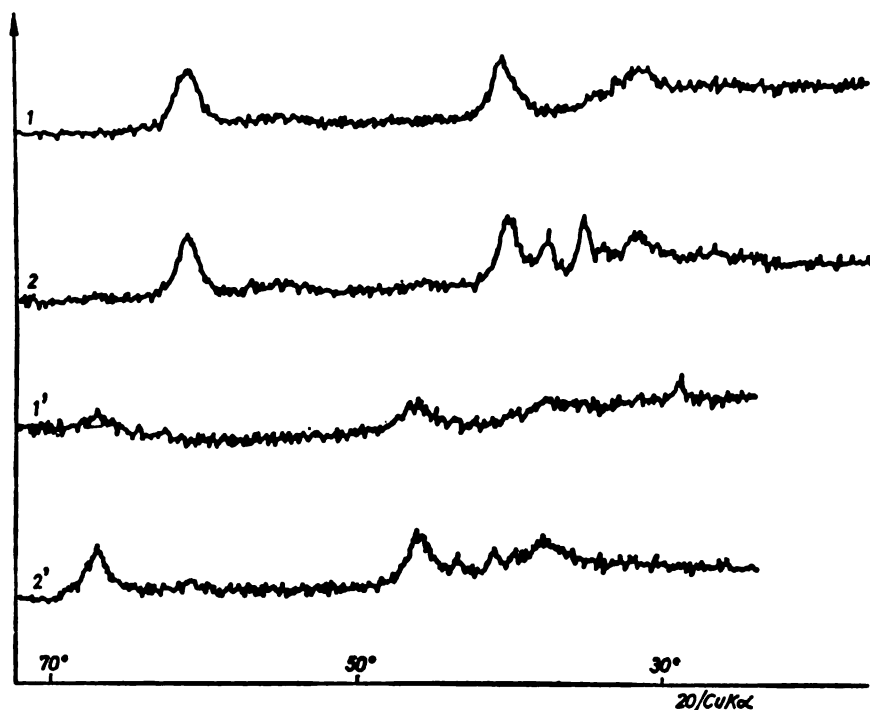


Fig. 1. X-ray diffractograms of investigated catalysts. 1 — nontreated HDS-1, 2 — treated HDS-1, 1' — nontreated HDS-2, 2' — treated HDS-2

TABLE I
Data of X-ray analyses

Catalyst ^a	Characteristic <i>d</i> -values of bands	Corresponding table values	Al ₂ O ₃ form
HDS-1 untreated	2.4210 1.9728 1.3986	2.387 1.977 1.398	γ " "
HDS-1 treated in hydrogen-rich gas stream, at 700°C, for 70 h	2.4210 2.2115 2.0990 1.9855 1.4004	2.387 2.283 2.085 1.977 1.398	γ " α γ "
HDS-2 untreated	1.9840 1.4004	1.977 1.398	γ "
HDS-2 treated in hydrogen-rich gas stream, at 700°C, for 70 h	2.4049 2.2165 2.0990 1.9769 1.4004	2.387 2.283 2.085 1.977 1.398	γ " α γ "
HDS industrial sample	2.4210 1.9728 1.3986	2.387 1.977 1.398	γ " "

a) The specific surface of the investigated samples ranged from 130—240 m²/g. and the total porosity from 65—75%.

The HDS-2 sample showed three new bands after the thermal treatment. The bands with d values of 2.4049 and 2.2165, respectively, correspond to the formation of new crystal planes of the γ -form of Al_2O_3 and the band with the d value 2.099, as with the preceding catalyst, results from the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transformation.

The comparison of the catalysts showed that a fresh HDS-1 sample possessed a well-formed $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support structure, whereas the HDS-2 sample only crystallized more completely during heating. Under these treatment conditions $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transformation occurred in the both samples.

Infrared spectra, taken in the 4000 to 1250 cm^{-1} range, for fresh samples of HDS-1 and HDS-2 catalysts are shown in Fig. 2. The obtained spectra corresponded to the γ -form of Al_2O_3 , but differences between HDS-1 and HDS-2 sam-

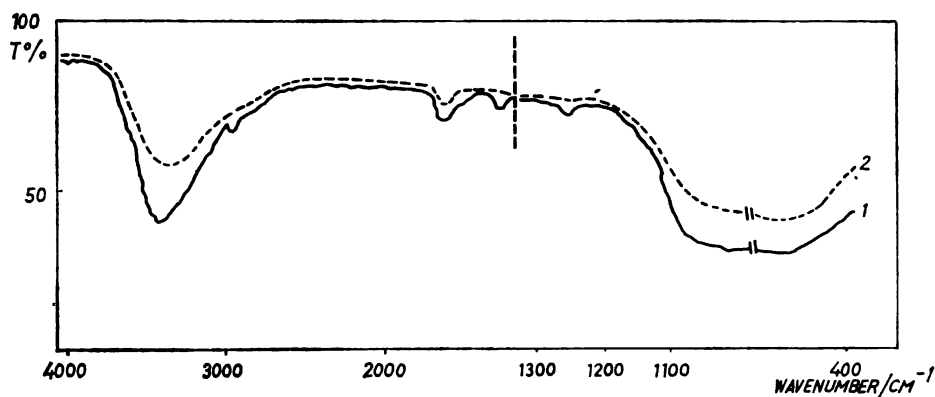


Fig. 2. IR spectra of fresh catalysts. 1 — HDS-1, 2 — HDS-2

ples were observed. The HDS-1 sample showed the characteristic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spectrum, whereas the HDS-2 sample was less distinct as was manifested by the absence of certain characteristic adsorption bands. The band at 3420 cm^{-1} is associated with adsorbed OH groups.

The HDS-1' sample also showed the spectral characteristic of the γ -form of the support Al_2O_3 and was identical to the spectrum of the HDS-1 sample.

DTA and DTG curves for HDS-1 and HDS-2 catalysts samples are shown in Fig. 3, and a thermogram of the HDS-1' sample in Fig. 4. The DTA and DTG curves for the HDS-2 sample are very similar to that shown for the HDS-1 sample.

The diagrams presented for HDS-1 and HDS-2 samples showed the loss of adsorbed water in the $110\text{--}180^\circ$ temperature range. The HDS-1 catalyst showed an exothermal peak beginning at 830° with maximum at 880° whereas the HDS-2 sample showed the maximum at 890° . The thermogram of the HDS-1' sample showed two intense exothermal peaks within the ranges $386\text{--}497^\circ$ and $842\text{--}868^\circ$.

On the basis of the given experimental data one can observe that the obtained results refer to Al_2O_3 as support of the investigated catalysts exclusively. It is well established¹ that the role of a support in a new type of catalyst is very essential, for it has direct effect on surface structure of a catalysts as a whole. With industrial catalysts the support examination are of a primary importance. In such complex systems, according to the opinion of many authors⁶, the interaction of

basic components cannot be observed, *i.e.* the identification of the present nickel molybdate and cobalt molybdate (or their combination) as an active complex cannot be made.

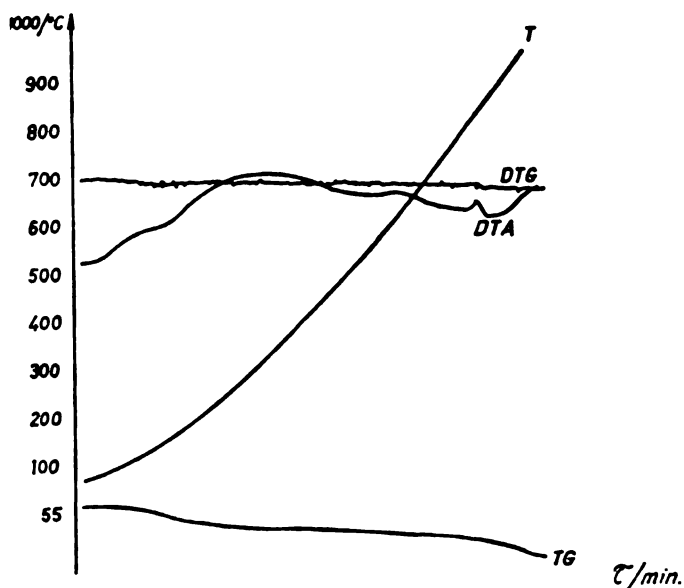


Fig. 3. Derivatogram of the HDS-1 catalyst

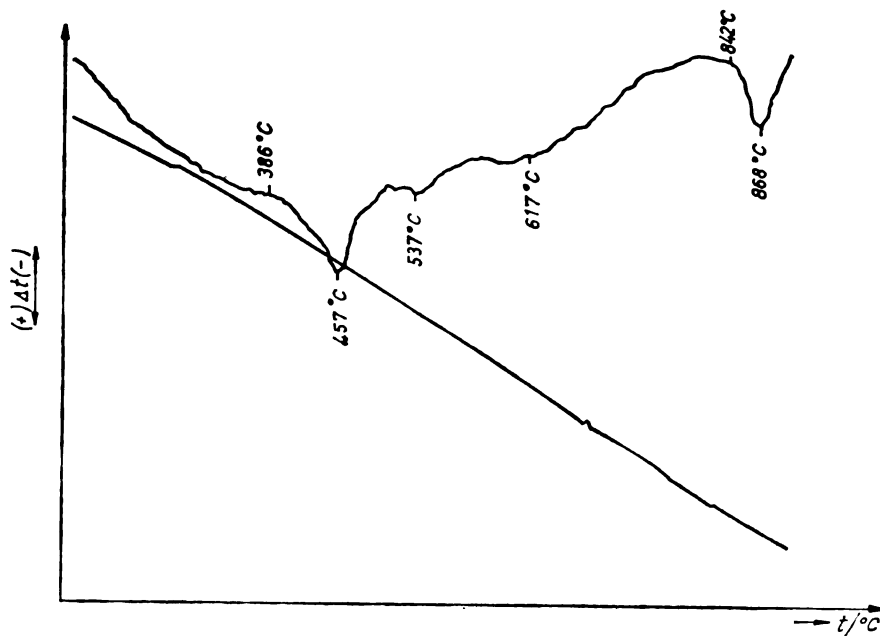


Fig. 4. DTA curve of the used HDS-1' catalyst

The investigation of Al_2O_3 as the most frequent support with HDS catalysts takes a prominent place in the complex investigation of these systems. It is well known that, according to Lippens⁷, at obtaining the optimum surface structure of these catalysts, the (111) plane of the η -form of Al_2O_3 or the (110) plane of the γ -form of Al_2O_3 are favoured. The interaction of active components of a catalyst and a support was the objective of the investigations carried out by many investigators. On the basis of many data⁴ it is observed that a majority of authors suppose that Co^{2+} , as well as Mo^{6+} , get into interaction with the support γ - Al_2O_3 , with the shifting of Al^{3+} towards octahedral positions. Ions of Ni^{2+} show a smaller tendency to take tetrahedral positions than the above mentioned ions. It is obvious that the changes in the support type which occur during catalysts use may disturb such an interaction, *i.e.* the optimum surface structure.

The sample of Co-Ni-Mo/ Al_2O_3 and Co-Mo/ Al_2O_3 catalysts used in this experiment showed that fresh catalysts possessed a γ -form Al_2O_3 , but in the HDS-1 sample this structure was better defined. That was the reason for examining also the sample of this catalysts used in the industrial process. X-ray structural and IR analyses of this HDS-1' sample showed that at industrial exploitation transformation γ - into α - Al_2O_3 did not occur. However, at accelerated ageing treatment under laboratory conditions $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation occurred, indicating the possibility of catalyst deactivation during the long action in a reactor or at possible overheating of the catalyst.

The methods of the DT analysis and thermogravimetry showed the possibility of the support phase transformation (peak at 830° — 880°) with both fresh catalysts samples, as well as with the sample used in the process. The sample of the used HDS-1' catalysts also showed an exothermal peak at 386 — 457° which did not appear with fresh samples. This difference could be explained by different forms of active components of the catalysts. With fresh samples Co, Ni and Mo were in the form of oxides, while with the sample used in the process they were in the sulphide forms, due to the preceding phase of activation by hydrogen sulphide, and may be attributed to the sulphide decomposition.

CONCLUSIONS

Summarizing these results, it is necessary to take into consideration the complexity of commercial samples, the possibility of the differences in their genesis and the ideal laboratory treatment conditions as compared to the conditions of a real process.

On the basis of described experiments carried out by means of the above mentioned techniques it can be concluded as follows:

— Both types of the fresh catalyst samples show the presence of the γ -form of support Al_2O_3 , but the crystal structure of the support is more distinct in HDS-1 samples than it is in HDS-2 ones, probably because of the difference in their genesis;

— During the thermal treatment in the reaction atmosphere under laboratory conditions, as well as in air, there is the possibility of a γ - into α - Al_2O_3 transformation, which may be the cause of deactivation, a result of catalyst ageing;

— The HDS-1' sample taken from the industrial reactor, upon a certain period of use in the hydrodesulphurization process, does not show that a support phase transformation occurred, but with this sample the mentioned transformation occurs also during its heating at elevated temperatures.

ИЗВОД

КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ХИДРОДЕСУЛФУРИЗАЦИЈУ. ЕФЕКАТ ТЕРМИЧКОГ ТРЕТМАНА НА ФАЗНЕ ПРОМЕНЕ НОСАЧА КАТАЛИЗАТОРА

МИРЈАНА Р. ЈОВАНОВИЋ и ОЛИВЕРА В. СЕЛАКОВИЋ

Одељење за каталитизу Института за хемију, технологију и металургију, Сигуренски брџи 16,
11000 Београд

Испитиване су фазне трансформације носача Co-Mo и Co-Ni-Mo катализатора за хидродесулфуризацију пре и после термичког третмана у лабораторијским условима. Третман се састојао у загревању узорака током 70h у атмосфери гаса богатог водоником на повишеној температури. Настале промене праћене су методама рендгенo-структурне анализе, ИЦ спектроскопије, диференцијално-термијске анализе и термогравиметрије, као и стандардним техникама за општу верификацију катализатора. Добијени резултати указују на разлику у промени особина носача појединих катализатора у току термичког третмана.

(Примљено 18. новембра 1977; ревидирано 14. децембра 1977)

REFERENCES

1. O. Weisser and S. Landa, „*Sulphide Catalysts. Their Properties and Applications*“, part A, Pergamon, Press, New York 1973
2. Pier M., *Z. Elektrochem.* **53**, 291 (1949)
3. S. C. Schuman, H. Shalit, *Catal. Rev.*, **2**, 245 (1970)
4. V. Ponec, Z. Knor, S. Černý, „*Adsorption on Solids*“, Butterworths Publ. Co., London 1974, chp. 3, chp. 4
5. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, „*Adsorption, Surface Area and Porosity*“, Academic Press, London 1967, chp. 2
6. G. C. A. Schuit, C. Gates, *AICHE Journal*, **3**, 417 (1973)
7. B. C. Lippens, *Chim. Ind. (Milan)*, **54**, 1107 (1972)

REACTIONS OF HYDROXYBENZENES IN SULPHURIC ACID

DRAGAN S. VESELINOVIĆ, DRAGAN A. MARKOVIĆ,

*Institut of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade*

and

DUŠAN M. JOVANOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Studentski trg 16, YU-11000 Beograd

(Received 22 November 1977)

In order to investigate reactions of monohydroxybenzene and 1,4-dihydroxybenzene with concentrated sulphuric acid, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and UV spectra of the systems were recorded and analyzed. In all the investigated cases time-changes were followed. The data obtained were tested and compared by means of complexing reactions with Mo, Ti and W. Changes in the visible part of spectrum were followed. From the obtained data it was concluded that the sulphonation process, with an expressed tendency for polymer formation, takes place with both (monohydroxybenzene and 1,4-dihydroxybenzene) agents.

INTRODUCTION

In spite of an abundant literature, reactions between hydroxybenzenes and concentrated sulphuric acid have not been fully understood yet. Observation of proton addition reactions in the system is difficult because of a decomposition of hydroxybenzene molecules which may be sulphonated¹⁻⁴ or oxidized⁵, in the reaction. Hydroxybenzenes can also be protonated either on the oxygen or carbon atoms. The protonation location depends on numerous so far unexplained factors, acidity of the medium being doubtlessly a determining one⁶⁻¹⁰. As they may affect the reactivity of aromatic molecules, structural modifications play an important role in all reactions¹¹⁻¹³.

On the other hand, the literature dealing with complex compounds of some metals (Mo, W, Nb, Ti, V etc.) with hydroxybenzenes in concentrated sulphuric acid¹⁴⁻²⁷ is also numerous. In most of these papers the time dependence and a prominent effect of sulphuric acid concentration on the behaviour of built complexes are emphasized. Therefore, in such an investigation it seems logical to pose a question of the relation between hydroxybenzene reactions in sulphuric acid and the investigated complex compounds. According to the existing literature no such comparative study has been attempted so far. For this reason, in determining composition, stability constants, and the behaviour of metal complexes formed with hydroxybenzenes, we also made an attempt to clarify the causes of their instability and the relatively fast time change of the investigated systems, as well as to establish the relation between such behaviour and reactions of the hydroxybenzenes in sulphuric acid.

EXPERIMENTAL

All the chemicals used were of a *p.a.* grade purity. Sulphuric acid solution concentrations were determined by using a pH Meter 26 Radiometer. Spectrophotometric measurements were performed on a recording spectrophotometer Specord UV-VIS Carl Zeiss, Jena and on a non-recording Unicam SP-600 spectrophotometer. Proton NMR spectra were recorded on a Varian Associates Model A-60A apparatus.

RESULTS

Spectrophotometric measurements have shown an explicit and much more prominent time dependence of the reactions in the investigated system, than in the case of viscosity and conductivity measurements²⁸, especially with monohydroxybenzene dissolution.

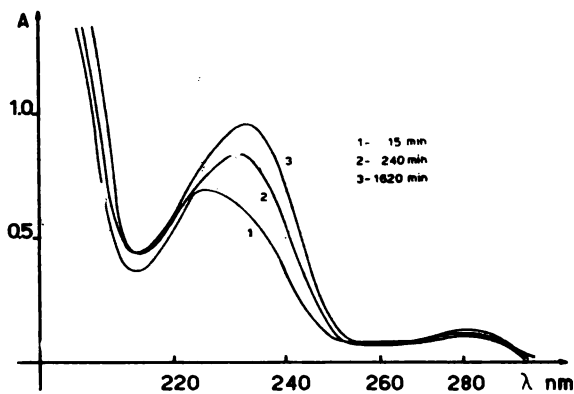


Fig. 1. Time dependence of PhOH spectra in 89% H_2SO_4 ,
 $c_{PhOH} = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

The time change in UV spectra was followed in 89% H_2SO_4 at a monohydroxybenzene concentration of 10^{-4} mol/dm^3 . The spectrophotograms presented in Fig. 1 show a regular increase with time of the maximum at 225 nm ($t=15$ min.) followed by a constant bathochromic shift up to 232 nm ($t=27$ hours). The longer-wave maximum increases without changing position. It should be pointed out that the observed spectral changes are evident only at the acid concentration greater than 85% while in acid with concentrations below 65% they are not observed at all. Time dependent changes shown in Fig. 1 are a result of the monohydroxybenzene-sulphuric acid reaction and the absorbance increase points to increasing concentration of the product formed. By expressing the dependence $\log A$ (at 230 nm) as a function of time, a straight line is obtained wherefrom the half-time and rate constant of the corresponding reaction can be calculated by standard procedure. The obtained linear dependence points to the pseudo-first order of the reaction (excessive acid). The obtained value for the reaction half-time is $t_{1/2}=135 \text{ min.}$, and the corresponding rate constant at 293 K is $8.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

From the proton NMR spectra (2.0 mol/dm³ phenol in 96% H₂SO₄) it can be seen that *para*- and *ortho*-sulphonated forms are formed simultaneously, the *para*-sulphonated form being in excess. This conclusion is drawn by compar-

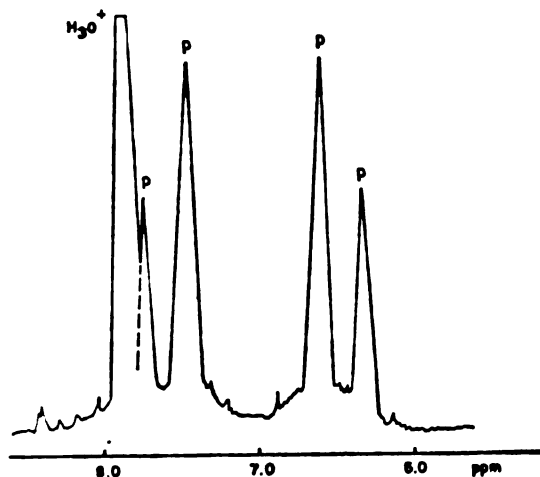


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of monohydroxybenzene-4-sulphonic acid

ing the spectra of monohydroxybenzene-4-sulphonic acid to those recorded at determined time intervals after dissolution of monohydroxybenzene in sulphuric acid. The spectra are shown in Figs. 2, 3 and 4. Concentration of the *ortho*-sul-

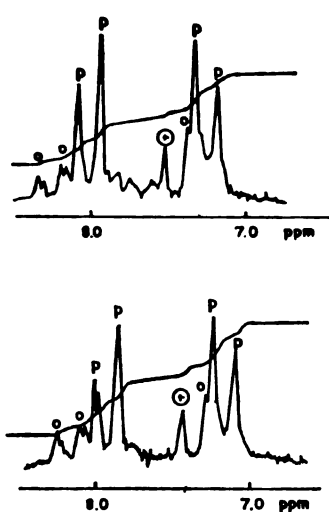


Fig. 3. NMR spectrum for the system PhOH-96% H₂SO₄, 15 min. (above) and 40 min. (below) after dissolution of PhOH

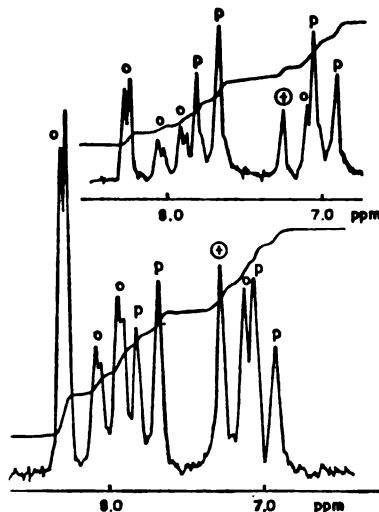


Fig. 4. NMR spectrum for the system PhOH-96% H₂SO₄, 135 min. (above) and 6 days (below) after dissolution of PhOH.

phonated form increases at the expense of the *para*-sulphonated product with proceeding reaction.

When certain metals, such as Ti, Nb, Mo, W, or V are added to the investigated hydroxybenzene solutions, intensely coloured complexes are formed whose stability and intensity of colour depend on the sulphuric acid concentration and used hydroxybenzene. A common characteristic of all these compounds is that they are formed only at sulphuric acid concentrations above 60%—65% as well as a considerably lower stability of the complexes formed with monohydroxybenzene than of those formed in the presence of 1,4-dihydroxybenzene. It has also been found that the above cited metals produce coloured reactions with PhOH or H₂Q even in concentrated acids, such as perchloric or phosphoric, what leads to the conclusion that complex compounds of hydroxybenzene and these metals are formed in the acids.

Investigation of the titanium-monohydroxybenzene complex compound in 89% sulphuric acid has shown a constant decrease with time (Fig. 5) of a wide absorption band of the compound with the maximum at 430 nm.

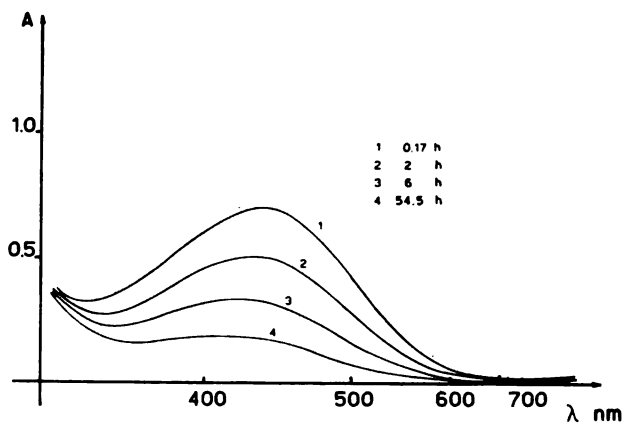


Fig. 5. Ti-PhOH complex spectra in dependence on time in 89% H₂SO₄, $c_{\text{PhOH}}=0.004$, $c_{\text{Ti}}=0.0005$ mol/dm³

By presenting $\log A_{\text{max}}$ as a function of mixing time of the reactants, a curve is obtained which indicates the complexity of the process. If this curve is resolved according to the standard procedure for investigation of the order of the reaction, a straight line is obtained (Fig. 6). From the obtained results we arrive at a conclusion that the two processes affecting the formation of the complex compound simultaneously develop in the system. Monohydroxybenzene sulphonation is one, and transformation of the complex itself is the other process. The reaction half time, calculated from the curve in Fig. 6, is $t_{1/2}=140$ min. and the rate constant at 295 K is $k=8.2 \times 10^{-5}$ s⁻¹.

The absorption intensity of all the investigated complex compounds, besides the time elapsed from the moment of the monohydroxybenzene complex formation, depends also on the age of the mixture prior to the addition of the metal. If the used monohydroxybenzene solutions are not fresh, complex compounds

are not formed at all (as in the case of Mo and W) or are considerably less intensive in colour than those formed with a fresh monohydroxybenzene solution.

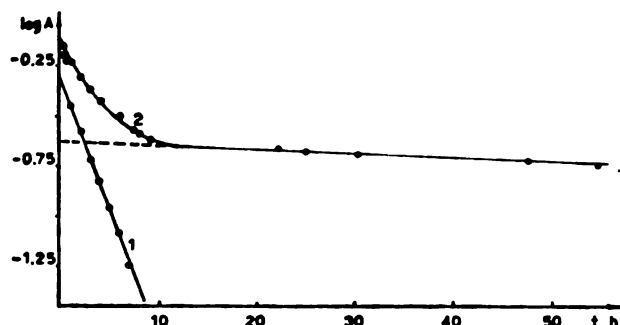


Fig. 6. Time dependence of log *A* for the complex PhOH-Ti in 89% H₂SO₄

DISCUSSION

On the basis of presented results and existing literature data, the reactions in the system can be described as follows. After dissolution in concentrated sulphuric acid H₂Q and PhOH are instantaneously protonated on the oxygen atom (Fig. 7). Preliminary measurements carried out in our laboratory have shown about 80 kJ mol⁻¹ to be released on dissolution of monohydroxybenzene in 96% H₂SO₄. The released heat causes an overheating resulting in the temperature increase which enables the *para*-sulphonation of PhOH (Fig. 7 b). Investigated

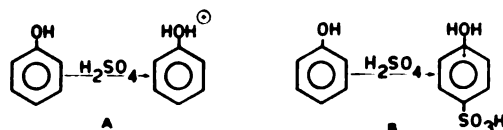


Fig. 7.

metals form complex compounds with *para*-sulphonated and oxygen-protonated monohydroxybenzene by binding with the ligand through the protonated OH group. Sulphonation of the solution progresses with time, producing *ortho*-sulphonated PhOH due to decreasing temperature of the reaction mixture. Bonding with the metal and formation of the complex is hindered by steric effects of the sulpho groups in *ortho* position on the protonated hydroxyl group and by a possible formation of an intramolecular hydrogen bond. This blockage is manifested as the oxygen atom blockage, which may be direct (Fig. 8 a) or indirect, *i.e.*, a bifurcation blockage (Fig. 8 b).

This conclusion is supported by the fact that complex compounds can be formed with fresh solutions only or with solid monohydroxybenzene added directly to the metal solution as well as that absorption maxima in the recorded spectra of complex compounds show a constant decrease with time while in-

creasing sulphuric acid concentration accelerates the changes. The absorbance increase in 89% sulphuric acid, shown in Fig. 1, can be explained only on the basis of a progressive sulphonation of monohydroxybenzene. Almost identical values

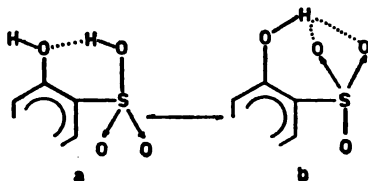


Fig. 8.

for the reaction half-time and the rate constants, obtained from the above mentioned UV spectra and from spectra of the Ti and PhOH complex compound prove the monohydroxybenzene *ortho*-sulphonation to be the sole cause of complex decomposition and absorbance decrease.

Possibility of the formation of these complex compounds in pure H_2SO_4 at concentrations higher than 60%—65%, as well as in other acids of the same concentration, indicates that the role of hydroxybenzene protonation is essential for the formation of metal complexes. Besides the metal complex formation, the hydroxybenzene reaction with acids is the only instantaneous reaction. In acids of lower concentration than above, protonation is either absent or insufficient so that the complex is not formed. The fact that the investigated complexes are formed only with hydroxybenzenes but not also with benzene derivatives without oxygen in substituent groups (as evident from preliminary measurements performed in our laboratory) points to the essential role of oxygen protonation in the formation of the metal complexes. Therefore, any acid sufficiently strong to cause protonation of the oxygen in hydroxybenzenes enables a formation of complex compounds with given metals.

The proposed mechanism may also explain the greater stability and smaller change with time of metal complexes formed with 1,4-dihydroxybenzene. Since two OH groups (probably both protonated) exist in the H_2Q molecule, *ortho*-sulphonation, as the only possible here, always leaves one of them free for interaction with the metal. Investigation of the composition of the formed compounds gave positive evidence of the PhOH:metal=1:1 complex only. Other hydroxybenzenes, including H_2Q , form compounds with a different metal-to-ligand ratio what is doubtlessly due to a greater number of OH groups in their molecules.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ ХИДРОКСИБЕНЗЕНА У СУМПОРНОЈ КИСЕЛИНИ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ, ДРАГАН А. МАРКОВИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, 11001 Београд

■

ЛУШАН М. ЈОВАНОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, 11000 Београд

У циљу да се испитају реакције монохидроксибензена и 1,4-дихидроксибензена са концентрованом сумпорном киселином, снимани су и анализирани $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ и UV спектри поменутог система. У свим испитиваним случајевима праћене су временске промене на добијеним спектрима. Добијени резултати су проверавани и поређени помоћу комплексирајућих реакција са Mo, Ti и W, које су проузроковале промене у видљивом делу спектра награђених комплексних једињења. Из добијених података је закључено да у концентрованој сумпорној киселини, наведени метали граде комплексе са протонисаним обликом хидроксисбензена и да даља сулфонација органских молекула утиче на стабилност награђених комплексних једињења.

(Примљено 22. новембра 1977)

REFERENCES

1. E. M. Arnett, C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5660 (1960)
2. O. Goldschmid, *Ibid.*, **75**, 3780 (1953)
3. C. S. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 1828, (1939)
4. R. Stewart, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6355 (1958)
5. D. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 391 (1956)
6. E. Buncel, W. M. J. Strachan, *Can. J. Chem.*, **48**, 377 (1970)
7. I. Eirchall et al., *Ibid.*, **42**, 1433 (1964)
8. A. J. Kresge, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3868 (1966)
9. H. B. Mark Jr., C. L. Atkin, *Anal. Chem.*, **36**, 514 (1964)
10. G. Humme, O. Jeanicke, W. Walisch, *Messtechnik*, **9**, 225 (1969)
11. A. J. Kresge, Y. Chiang, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6161 (1971)
12. G. A. Olah, Y. K. Mo, *Ibid.*, **94**, 5341 (1972)
13. G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Org. Chem.*, **38**, 353 (1973)
14. G. Heyne, *Angew. Chem.*, **44**, 237 (1931)
15. V. M. Dzionko, A. I. Cherepakhina, *Sb. Statei Vses. Politekhn. Inst.*, **11**, 37 (1955)
16. C. E. Bricker, G. R. Waterburg, *Anal. Chem.*, **29**, 1093 (1957)
17. G. R. Waterburg, C. E. Bricker, *J. Anal. Chem.*, **30**, 1007 (1958)
18. L. Ikenberry, J. L. Martin, W. J. Boyer, *Anal. Chem.*, **25**, 1340 (1953)
19. S. Ya. Shnaiderman, G. J. Krustalev, *Zh. Obshch. Khim.*, **29**, 20 (1959)
20. S. Ya. Shnaiderman, *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedeni Khim. i Khim. Tekhnol.*, **3**, 258 (1960)
21. S. Ya. Shnaiderman, *Ukr. Khim. Zh.* **23**, 92 (1967)
22. S. Ya. Shnaiderman, A. M. Pleskonos, *Ibid.*, **39**, 641 (1973)
23. S. Ya. Shnaiderman, A. M. Pleskonos, *Ibid.*, **38**, 1083 (1972)
24. S. Ya. Shnaiderman, A. S. Gumen, *Khim. Khimich. Tekhnol.*, **15**, 24 (1972)
25. P. H. Caulfied, R. J. Robinson, *Anal. Chem.*, **25**, 982 (1953)
26. G. El Inany, D. S. Veselinović, *J. Electroanal. Chem.*, **32**, 437 (1971)
27. M. Kawahata, H. Machizuki, T. Misaki, *Bunseki Kagaku*, **10**, 1016 (1961)
28. D. Veselinović, D. Marković, M. Mirjanić, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 468 (1974)

ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО-КОЛИЧИНА Fe(III) КАТАЛИТИЧКОМ
ОКСИДАЦИЈОМ 4-АМИНО-N,N-ДИЕТИЛАНИЛИН-СУЛФАТА
ВОДОНИКПЕРОКСИДОМ*

РАНГЕЛ ИГОВ

Природно-математички факултет, Универзитет у Приштини, 38000 Приштина

и

ВИЛИМ ВАЈГАНД

Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, б.бр. 550, 11001 Београд

(Примљено 8. новембра 1977)

Проучавана је нова каталитичка реакција и на основу ње је разрађена кинетичка метода за одређивање ултрамикро количина Fe(III) у растворима. Метода се заснива на оксидацији 4-амино-N,N-диетиланилинсулфата водоникпероксидом под утицајем трагова Fe(III). Осетљивост методе при оптималним условима износи $2 \cdot 10^{-9}$ g/cm³ Fe(III). Релативна грешка методе износи 5,5 до 10,4% за опсег концентрација $3 \cdot 10^{-8}$ до $7 \cdot 10^{-9}$ g/cm³ Fe(III). Већи број страних јона не утиче на брзину индикаторске реакције. Јони Sn(II), Hg(II), SCN⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻, H₄C₄O₆²⁻, цитрати и EDTA инхибирају, док Cu(II) катализује реакцију.

УВОД

Постоји неколико кинетичких метода за одређивање микро и ултрамикро количина гвожђа у раствору. Најосетљивије од њих заснивају се на каталитичком дејству фери јона у реакцијама оксидације неких органских једињења водоникпероксидом, калијумперсулфатом или калијумперјодатом²⁻⁵.

Оксидацијом 4-амино-N,N-диетиланилинсулфата (ANNS) водоникпероксидом у ацетатном пуферу добива се црвено-пурпурно обојени производ. Ми смо приметили да реакција тече знатно брже (катализује се) у присуству трагова фери јона. Пошто се од безбојног раствора ANNS оксидацијом добива обојени производ, применили смо фотометријски поступак за праћење брзине реакције, односно мерили промену апсорбације (*A*) у функцији времена (*t*) и разрадили кинетичку методу за одређивање од $2 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-8}$ g/ml Fe(III) у раствору.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Мерење апсорбације вршено је Lange-овим фотоелектричним колориметром, модел J, са дограђеним системом за термостатирање радне кивете⁵. Дебљина апсорпционог слоја кивете износила је 25 mm. При раду је коришћен зелени филтар са апсорпционим минимумом на 515 nm. За мерење pH раствора употребљаван је pH-метар „Radiometer Type PHM 29b”, при чему је коришћена комбинована (стакло-каломелова) електрода, G 2311C.

* Делимично саопштење дато на XIX Саветовању хемичара СР Србије¹.

За непрекидно термостатирање потребних раствора и редестиловане воде употребљаван је термостат са воденим омотачем „Сутјеска“.

2M H_2O_2 припремљен је од 30% H_2O_2 р. а. „Merck“. CH_3COOH и $NaOH$ р. а. „Merck“ употребљавани су за припремање ацетатних пуфера⁶. $1 \cdot 10^{-3}M$ ANNS справљен је тачним одмеравањем чврстог препарата р. а. „Fluka“. Раствор гвожђа концентрације $1 \cdot 10^{-6}g/ml$ припремљен је од $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ р. а. „Merck“. Његова тачна концентрација одређена је гравиметријски из концентрованијег раствора. Ради спречавања хидролизе раствору $FeCl_3$ треба додати неколико капи чисте концентроване хлороводоничне киселине. Непосредно пре извођења експеримента справљан је из концентрованијег разблаженог раствора катализатора јер је као такав свежији и погоднији за употребу.

За припремање реагенса и извођења експеримента коришћена је редестилована вода и полиетиленски судови. За правље судова употребљаван је алкохолни раствор калијум-хидроксида и чиста хлороводонична киселина (1:1), после чега су судови више пута испирани обичном, дестилованом и на крају редестилованом водом.

У нормалном суду од 50 ml одмерава се одређена запремина раствора реагујућих супстанци следећим редоследом: ANNS, ацетатни пуфер (5 ml) и катализатор. Смеша се разблажи редестилованом водом до извесне (увек сталне) запремине и термостатира 10 минута. Затим се дода раствор водоникпероксида и редестилована вода до марке и добро измеша. Овим се раствором брзо пропере унутрашња (радна) кивета фотоколориметра и у њу налије испитивани раствор. Мерење A у функцији t врши се сваког минута у току 10 минута. Хронометар се укључи у моменту додавања водоникпероксида. Мерну апаратуру треба укључити бар 5 минута пре сваког мерења да би се термостатирала кивета и активирале фотоћелије.

Концентрације реагујућих супстанци после мешања у нормалном суду од 50 ml биле су следеће: $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}M$ ANNS, $5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-1}M$ H_2O_2 , $2 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-8} g/ml$ $Fe(III)$. Праве брзине реакције вршено је на температури од $27 \pm 0,1^\circ$. За конструкција калибрационе праве $tg \alpha - C_{Fe}$ вршена су мерења и на температури од $22 \pm 0,1^\circ$.

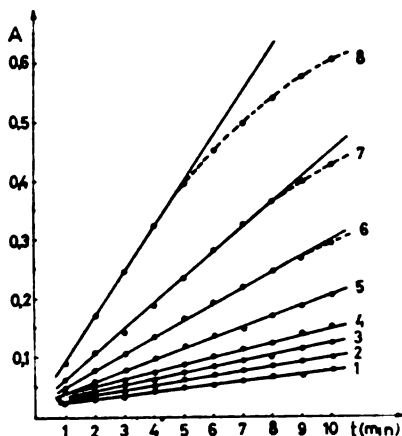
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Нађено је да између апсорбанције производа оксидације ANNS и времена протицања реакције постоји практично линеарна зависност у току првих 5 до 10 минута, слика 1. Тангенс угла ($tg \alpha$) нагиба праве у координатном систему $A - t$, пропорционалан је брзини реакције, што омогућава да се за обраду кинетичких података примени диференцијална варијанца тангенсне методе².

За одабирање оптималних услова протицања катализоване реакције оксидације ANNS водоникпероксидом неопходно је испитати утицај рН средине и промену концентрације реагујућих супстанци на брзину реакције. Промена брзине оксидације ANNS у системима ANNS- H_2O_2 -Fe и ANNS- H_2O_2 у зависности од рН средине, односно концентрације H^+ јона приказана је на слици 2. Из приложених графикана може се видети да је највећа разлика између $tg \alpha$ каталитичког и некаталитичког процеса при рН 4,8 ($1,6 \cdot 10^{-5} g$ -јона/l). Веће концентрације водоникових јона од $2 \cdot 10^{-5} g$ -јона/l код некаталитичке и $5 \cdot 10^{-5} g$ -јона/l код каталитичке реакције па све до $6,3 \cdot 10^{-2} g$ -јона/l (испитивани интервал) скоро да немају утицаја на брзину проучаване реакције. Међутим за мање концентрације од поменутих постоји сложена зависност у односу на брзину реакције. Даља мерења су вршена при рН 4,8 када катализатор показује највећу каталитичку активност, односно реакциона брзина пролази кроз максимум.

Зависност брзине реакције од концентрације H_2O_2 приказана је на слици 3. Са повећањем концентрације H_2O_2 каталитичка реакција у почетку нагло повећава своју брзину и достиже максимум при 0,02M када је активност катализатора највећа, а после тога њена брзина се најпре брже, а затим по-

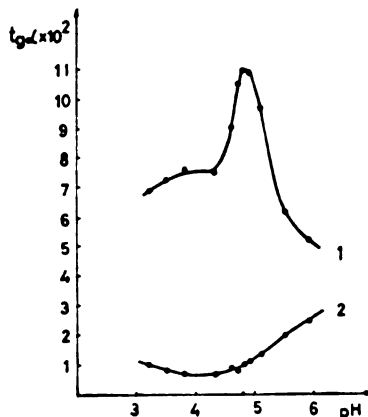
степеном смањује. Ток криве указује на сложену зависност између $\text{tg } \alpha$ и концентрације водоникпероксида. Брзина некаталитичке реакције је у линеарној зависности од концентрације оксиданса па је зато реакција првог реда у од-



Слика 1. Figure

Промена апсорбације раствора са временом при оксидацији ANNS водоникпероксидом при различитим концентрацијама Fe(III). Почетне концентрације: ANNS— $2 \cdot 10^{-3} M$; H_2O_2 — $2 \cdot 10^{-2} M$; pH—4,8; g/ml Fe(III): 1—0,0; 2— $2 \cdot 10^{-9}$; 3— $5 \cdot 10^{-9}$; 4— $1 \cdot 10^{-8}$; 5— $1,5 \cdot 10^{-8}$; 6— $2 \cdot 10^{-8}$; 7— $3 \cdot 10^{-8}$; 8— $5 \cdot 10^{-8}$; $t=27 \pm 0,1^\circ$.

Dependence of A with time during oxidation of ANNS by hydrogen peroxide in the presence of different concentrations of Fe(III). Initial concentrations: ANNS— $2 \times 10^{-3} M$; H_2O_2 — $2 \times 10^{-2} M$; pH—4,8; g/ml Fe(III): 1—0,0; 2— 2×10^{-9} ; 3— 5×10^{-9} ; 4— 1×10^{-8} ; 5— $1,5 \times 10^{-8}$; 6— 2×10^{-8} ; 7— 3×10^{-8} ; 8— 5×10^{-8} ; $t=27 \pm 0,1^\circ$.



Слика 2. Figure

Зависност брзине реакције од pH. Почетне концентрације: ANNS— $2 \cdot 10^{-3} M$; H_2O_2 — $46 \cdot 10^{-2} M$; g/ml Fe(III)— $1 \cdot 10^{-7}$; $t=27 \pm 0,1^\circ$. 1—Каталитичка реакција 2—Некаталитичка реакција.

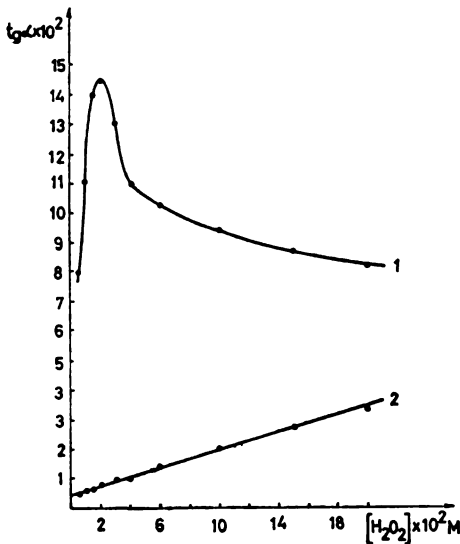
Dependence of the reaction rate on pH. Initial concentrations: ANNS— $2 \times 10^{-3} M$; H_2O_2 — $4 \times 10^{-2} M$; g/ml Fe(III)— 1×10^{-7} ; $t=27 \pm 0,1^\circ$. 1—Catalytic reaction. 2—Non-catalytic reaction.

носу на H_2O_2 . У даљем раду коришћен је H_2O_2 чија је почетна концентрација у реакционој смеси 0,02M.

На слици 4 приказана је зависност брзине реакције од концентрације редуктанта (ANNS). Постоји линеарна зависност између $\text{tg } \alpha$ и концентрације ANNS, па су зато оба процеса (каталитички и некаталитички) првог реда у односу на редуктанс. У даљем раду употребљаван је ANNS са полазном концентрацијом од $2 \cdot 10^{-3} M$.

При оптималним условима ($0,02 M H_2O_2$, pH—4,8 и $2 \cdot 10^{-3} M$ ANNS) мењана је концентрација гвожђа у интервалу од $2 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-8}$ g/ml, слика 1. Из нагиба линија кинетичке зависности $A-t$ према апсцисној оси нађена је брзина реакције за различите концентрације Fe(III), слика 5. Због линеарне зависности између $\text{tg } \alpha$ и C_{Fe} реакција је првог реда у односу на Fe(III). Мерења, ради конструисања калибрационе праве, вршена су на

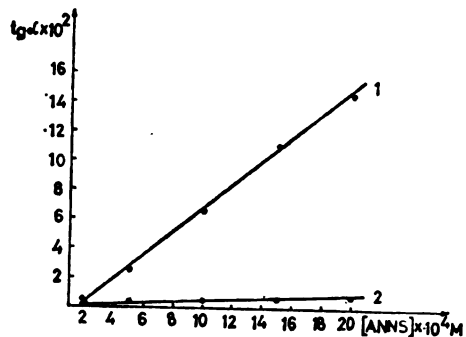
две различите температуре, 22 и 27°. Калибрационе праве 1 и 2 на слици 6 служе за одређивање непознатих количина гвожђа у раствору до $2 \cdot 10^{-9}$ g/ml. Због већег нагиба према апсцисној оси права 1 је погоднија за употребу од праве 2.



Слика 3. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације H_2O_2 . Почетне концентрације: ANNS— $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; pH—4,8; g/ml Fe(III)— $1 \cdot 10^{-7}$; $t = 27 \pm 0,1^\circ$. 1—Каталитичка реакција. 2—Некаталитичка реакција.

Dependence of the reaction rate on the H_2O_2 concentration. Initial concentrations: ANNS— $2 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH—4.8; g/ml Fe(III)— 1×10^{-7} ; $t = 27 \pm 0.1^\circ$. 1—Catalytic reaction. 2—Noncatalytic reaction.



Слика 4. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације ANNS. Почетне концентрације: H_2O_2 —0,2 M; pH—4,8; g/ml Fe(III)— $1 \cdot 10^{-7}$; $t = 27 \pm 0,1^\circ$. 1—Каталитичка реакција. 2—Некаталитичка реакција.

Dependence of the reaction rate on the ANNS concentration. Initial concentrations: H_2O_2 —0.02 M; pH—4.8; g/ml Fe(III)— 1×10^{-7} ; $t = 27 \pm 0.1^\circ$. 1—Catalytic reaction. 2—Noncatalytic reaction.

На основу напред изнених резултата постављена је кинетичка једначина за реакцију оксидације 4-амино-N,N-диетиланилинсулфата водоник-пероксидом у присуству Fe(III) као катализатора:

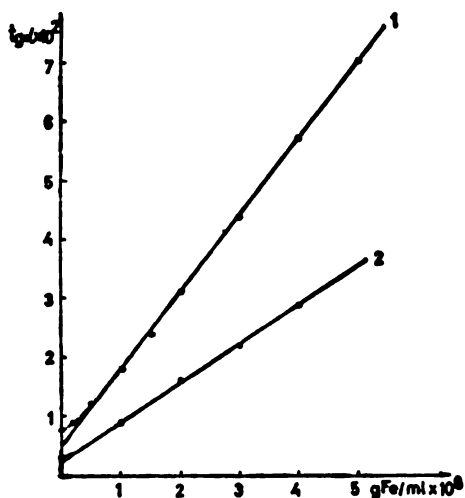
$$\frac{dx}{dt} = K C_H^y C_{\text{H}_2\text{O}_2}^z C_{\text{ANNS}} C_{\text{Fe}}$$

где су x — концентрација производа оксидације ANNS, K — константа брзине каталитичке реакције, y, z — променљиве величине.

Кинетички израз за одговарајућу некаталитичку реакцију дат је релацијом:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = K_0 \cdot C_H^p \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{ANNS}}$$

где су K_0 — константа брзине некаталитичке реакције, p — променљива величина.



Слика 5. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације Fe(III). Почетне концентрације: ANNS— $2 \cdot 10^{-3} M$; H_2O_2 — $0,02 M$; pH— $-4,8$; 1—за $27 \pm 0,1^\circ$; 2—за $22 \pm 0,1^\circ$.

Dependence of the reaction rate on Fe(III) concentration. Initial concentrations: ANNS— $2 \times 10^{-3} M$; H_2O_2 — $0.02 M$; pH— -4.8 ; 1—for $27 \pm 0.1^\circ$; 2—for $22 \pm 0.1^\circ$.

Ради оцене тачности и репродуктивности методе појединачно су нађени тангенси угла из зависности $A-t$ према апсцисној оси за три различите концентрације гвожђа у пет понављања. Коришћењем калибрационе праве 1 на слици 5 и статистичком обрадом резултата мерења добијена је таблица I⁷. Вероватна релативна грешка се креће од 5,5 до 10,4% за интервал концентрација од $3 \cdot 10^{-8}$ до $7 \cdot 10^{-8}$ g/ml Fe(III).

ТАБЛИЦА I TABLE

Тачности и репродуктивности одређивања Fe(III)

Accuracy and precision of Fe(III) determination

Одмерено Taken g/ml Fe · 10 ⁶	Нађено (x) Found g/ml Fe · 10 ⁶	n	S · 10 ⁹	W	G
3,00	3,05	5	1,36	4,5	5,5
2,00	1,94	5	1,59	8,2	10,2
0,70	0,74	5	0,62	8,4	10,4

\bar{x} — Средња аритметичка вредност. Mean value

n — Број одређивања. Number of determinations

S — Стандардна девијација појединачних мерења. Standard deviation

W — Коefицијент варијације, Coefficient of variation

G = $\text{tg } \alpha \cdot S/x \sqrt{n}$ — Релативна грешка. Relative error

Ради оцене селективности методе испитан је утицај неких страних јона на брзину каталитичке реакције при сталној концентрацији гвожђа — $5 \cdot 10^{-8}$ g/ml, таблица II. Појединачно присуство у реакционој смеси NH_4^+ , K^+ ,

ТАБЛИЦА II TABLE

Утицај неких страних јона на одређивање ултрамикро количина гвожђа, $C_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-8}$,
 $q = C_{\text{Fe}} : C_{\text{Ion}}$, $t = 27 \pm 0,1^\circ$

Influence of some foreign ions on the determination of ultramicro amounts of iron, $C_{\text{Fe}} = 5 \times 10^{-8}$
 g/ml, $q = C_{\text{Fe}} : C_{\text{Ion}}$, $t = 27 \pm 0,1^\circ$

Јон Ion	q	tg $\alpha \cdot 10^3$	Јон Ion	q	tg $\alpha \cdot 10^3$
—	—	7,00	Cl^-	1:10 ⁴	6,40
NH_4^+	1:10 ⁴	6,70	SO_4^{2-}	1:10 ⁴	6,40
K^+	1:10 ⁴	6,40	J^-	1:10 ³	6,40
Mg^{2+}	1:10 ³	6,40	F^-	1:10	6,80
Ca^{2+}	1:10	6,60	SCN^-	1:1	3,00
Sr^{2+}	1:1	6,40	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1:1	3,50
Ba^{2+}	1:1	7,40	$\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$	1:1	4,00
Al^{3+}	1:1	6,70	citrat	1:1	1,00
Pb^{2+}	1:10	6,35	HAsO_4^{2-}	1:1	5,70
Co^{2+}	1:10 ²	6,50	PO_4^{3-}	1:1	1,00
Ni^{2+}	1:10 ²	6,40	WO_4^{2-}	1:10	7,50
Zn^{2+}	1:10	6,35	VO_3^-	1:5	7,30
Cd^{2+}	1:10 ³	6,40	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	1:1	7,60
Mn^{2+}	1:10 ³	7,45	EDTA	1:1	2,20
Hg^{2+}	1:1	2,40			
Cu^{2+}	1:1	катализује catalyzes			

Cl^- , SO_4^{2-} (1:10⁴), Mn^{2+} (1:10³), Mg^{2+} , Co^{2+} , J^- (1:10³), Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , F^- , WO_4^{2-} (1:10), VO_3^- (1:5), Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (1:1) немају битан утицај на брзину каталитичке реакције, односно одступање од тачне вредности не прелази $\pm 10\%$. Веће количине бакра од $2 \cdot 10^{-9}$ g/ml катализ, ј, реакцију⁸. Sn^{2+} , Hg^{2+} , SCN^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$, HAsO_4^{2-} , цитрат, EDTA (1:1) делује инхибрирајуће, односно у приметно јакој мери сузбијају каталитичку реакцију.

S U M M A R Y

DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF Fe(III) BY CATALYTIC OXIDATION OF 4-AMINO-N,N-DIETHYLANILINE SULPHATE WITH HYDROGEN PEROXIDE

RANGEL IGOV

Faculty of Science, Pristina University, YU-38000 Pristina

and

VILIM VAJGAND

Faculty of Science, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

A new catalytic reaction was investigated and a kinetic method was developed for determination of ultramicro amounts of Fe(III) in solutions. The method is based on the oxidation of 4-amino-N,N-diethyl aniline sulphate with hydrogen peroxide in the presence of Fe(II). Under optimal conditions the sensitivity of the method is 2×10^{-9} g/cm³ Fe(III). Relative errors of 5.5 to 10.4% were found for quantities ranging from 3×10^{-9} to 7×10^{-9} g/cm³ Fe(III). A large number of foreign ions does not influence the reaction rate. The following ions: Sn(II), Hg(II), SCN⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻, H₄C₄O₆²⁻, citrate and EDTA inhibit the reaction, while Cu(II) catalyzes it.

(Received 8 November 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ј. Вајганд, Р. П. Игов, Г. Ж. Милетић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 96 (1975)
2. К. Б. Яцимирский, „*Кинетические методы анализа*“, Химия, Москва 1967
3. К. Б. Яцимирский, Л. П. Тихонова, „*Катализ в аналитической химии*“, Наука, Москва 1970
4. И. Ф. Долманова, В. И. Рычкова, В. М. Пешкова, *Ж. аналит. хим.*, **28**, 1763 (1973)
5. В. Ј. Вајганд, Р. П. Игов, Г. Ж. Милетић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 341 (1975)
6. Ю. Ю. Лурье, „*Справочник по аналитической химии*“, Химия, Москва 1971
7. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, „*Математические методы в химической технике*“, Химия, Ленинградское отделение 1971, стр. 609
8. В. Ј. Вајганд, Р. П. Игов, Г. Ж. Милетић, *II Југословенски конгрес за индустријску хемију*, Скопје 1976, Синопсиси II-89

ПОЛАРОГРАФСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ТИЕТИЛПЕРАЗИН-ДИМАЛЕАТА*

РАДОМИР Б. ПОПОВИЋ

Војномедицинска академија, Ајвошка, Београд

и

КОСТА И. НИКОЛИЋ

Институт за физичку хемију Фармацеутичког факултета, Београд

(Примљено 27. септембра 1977; ревидирано 18. јануара 1978)

Поларографском анализом одређиван је тиетилперазин-дималеат у дражејама и супозиторијама. Као основни електролит употребљаван је 0,1 *N* раствор хлороводоничне киселине, при чему настаје поларографски талас подесан за квантитативну анализу. Добијени су тачни и репродуктивни резултати. Метода је једноставна и погодна за одређивање малих количина супстанце у разним лековитим облицима.

УВОД

Тиетилперазин-дималеат, 2-(етилтио)-10-[3-(4-метил-1-пиперазинил)пропил] фенотиазин-дималеат, припада групи лекова која се врло често употребљава у терапији, па стога постоји велики интерес за квантитативну анализу његових фармацеутских облика. Хемијске и фармаколошке особине тиетилперазин-дималеата зависе од фенотиазинског и пиперазинског прстена који омогућавају стварање соли са малеинском киселином.

Претходна испитивања су показала да малеинска киселина у тиетилперазин-дималеату електроредукцијом на капајућој живиној електроди даје поларографски талас, па смо електроактивност ове киселине користили у поларографској анализи овог лека.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Апаратура

Поларографско одређивање тиетилперазин-дималеата извођено је на поларографу типа ОН 101, фирме „Radeliks”, Budapest. Карактеристике капиларе капајуће живине електроде мерене у 0,1 *N* раствору калијум-нитрата при висини живиног стуба 34 cm су: $m=9,25 \text{ mg s}^{-1}$ и $t=2,8 \text{ s}$.

Реагенси

Хлороводонична киселина, 0,1 *N* раствор.

За испитивање је коришћен тиетилперазин-дималеат, који се употребљава за израду лековитих препарата. Садржај ове супстанце одређиван је потенциометријском титрацијом у глацијалној сирћетној киселини са перхлорном киселином. У фармацеутским препаратима

* Рад је финансиран од Заједнице медицинских научних установа.

тиетилперазин-дималеат је одређиван у Tогесап дражејама и супозиторијама, производ „Крка“, Ново Место. Дражеје и супозиторије су садржавале по 6,5 mg тиетилперазина у облику дималеата.

Послужавак одређивања

а) *Дражеја*. Количина смрвљених дражеја која садржи 100 mg тиетилперазина загреје се у тиквици од 100 ml до кључања са 40 ml 0,1 N раствора хлороводоничне киселине. Растворе се филтрира преко порозног стакленог филтра G₃ у одмерну тиквицу од 200 ml. Екстракција се понови, уз загревање, два пута са по 40 ml 0,1 N раствора хлороводоничне киселине. Сједињени екстракт у одмерној тиквици допуни се са 0,1 N раствором хлороводоничне киселине до ознаке.

б) *Супозиторија*. Количина супозиторија која садржи 50 mg тиетилперазина загрева се у чаши од 50 ml на 90°, уз мешање штацијем, са 30 ml 0,1 N раствора хлороводоничне киселине док се маса не растопи. Затим се охлади у леду, течност одлије и филтрира у одмерну тиквицу од 100 ml. Маса се са филтра пренесе у чашу, дода 20 ml 0,1 N раствора хлороводоничне киселине и екстракција понови два пута на исти начин. Сједињени екстракт у одмерној тиквици допуни се са 0,1 N раствором хлороводоничне киселине до ознаке.

На овај начин добијени су основни раствори за поларографско одређивање тиетилперазин-дималеата у дражејама и супозиторијама.

20 ml основног раствора пренесе се у одмерну тиквицу од 50 ml и допуни са 0,1 N раствором хлороводоничне киселине до ознаке. Овај раствор се пренесе у поларографску ћелију и врши мерење.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Поларографска анализа тиетилперазин-дималеата у дражејама и супозиторијама дала је тачне и репродуктивне резултате, као што се види из табеле I.

ТАБЕЛА I TABLE

Pharmaceutical preparation фармацеутски препарат	Taken amount* mg узета количина*	Amount found mg нађено
Togesan дражеје à 6.5 mg	10,0	9,9 ± 0,1**
Togesan dragees à 6.5 mg		
Togesan супозиторије à 6.5 mg	10,0	9,9 ± 0,1
Togesan suppositories à 6.5 mg		

* Количина тиетилперазина — Amount of thiethylperazine

** Стандардна девијација средине — Standard deviation of the mean

Поларографско понашање малеинске, фумарне, јабучне и ћилибарске киселине у растворима различитих рН испитивали су Бадовскаја и сарадници¹. Константовано је да се малеинска киселина може редуковати на капајућој живиној електроди у области рН од ~ 1 до 10. Облик поларографског таласа малеинске киселине зависи од рН раствора и јонске јачине пуфера². У границама рН од 2,43 до 4,89 јављају се два поларографска таласа, док се у другим рН областима јавља само један. Два таласа се јављају само у случајевима када је концентрација пуферског раствора мала. Повећањем концентрације састојака пуфера таласи се стапају у један. Исти ефекат може да се добије додавањем калијум-хлорида пуферском раствору увек исте концентрације, што указује да стапање два таласа у један настаје као последица ин-

теракије присутних соли или јона са међупродуктима насталим при редукцији тиетилперазин-дималеата и искључује могућност да су ови таласи настали дисоцијацијом малеинске киселине.

Дисоцијација малеинске киселине знатно зависи од рН раствора. Да би смо избегли овај ефекат изабрали смо такве услове који омогућавају формирање поларографских таласа подесних за квантитативну анализу. Како потенцијал електроредукције зависи и од рН раствора, одређивања су вршена на потенцијалима код којих се не јављају непожељне конкурентне реакције условљене помоћним супстанцама додатним у технологији израде дражеја и супозиторија.

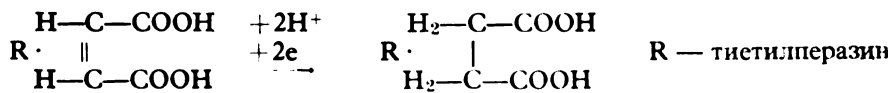
Утицај константе дисоцијације малеинске киселине на потенцијал капајуће живине електроде³ приказан је обрасцем:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^4}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

Вредности константи дисоцијација $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$ указују да је друга дисоцијација малеинске киселине врло слаба и да се обе дисоцијације могу знатно потиснути у присуству неке јаке киселине. У таквом случају K_1 и K_2 се могу занемарити у односу на концентрацију јона водоника, па је зависност потенцијала капајуће живине електроде у присуству малеинске киселине приказана овим обрасцем:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^2$$

Из овог обрасца произилази да у случајевима када је у раствору присутна јака киселина у већим концентрацијама, потенцијал капајуће живине електроде зависи само од концентрације јона водоника. Да би се постигли овакви услови као основни електролит употребљавали смо 0,1 N раствор хлороводоничне киселине који је био подесан и за квантитативну екстракцију тиетилперазин-дималеата из садржаја и супозиторија. Под овим условима електроредукција на капајућој живиној електроди се одвијала на следећи начин:

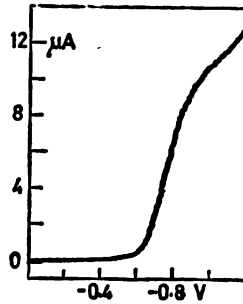


Електроредукција није ометана присуством помоћних супстанци из дражеја и супозиторија, те се добија добро формиран талас подесан за квантитативну анализу тиетилперазин-дималеата. Иако поларографски талас нема тако изражен облик као код малеинске киселине⁴, постоји могућност добијања репродуктивних и тачних резултата, што смо констатовали из великог броја одређивања. Поларографски талас код тиетилперазин-дималеата се боље формира при малим брзинама окретања ваљка писача, а промена висине живиног стуба капајуће живине електроде није утицала на његов облик.

На слици 1 приказан је поларографски талас тиетилперазин-дималеата.

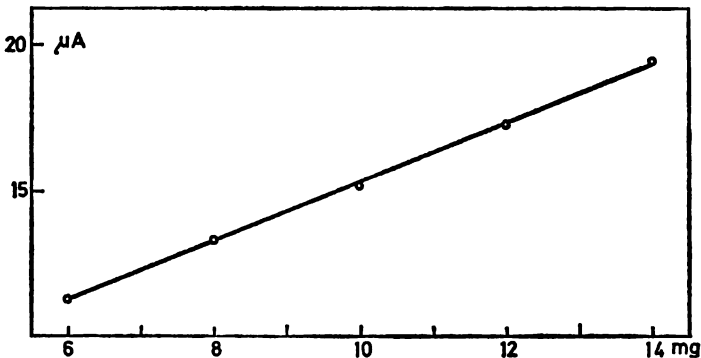
Поред неједнаког облика поларографског таласа код тиетилперазин-дималеата и малеинске киселине постоје и разлике у полуталасним потенцијалима што значи да присуство база са различитим хетероциклстима у молекулу има утицај на потенцијал електроредукције малеинске киселине, а то омогу-

ћава и идентификацију ових једињења. Полуталасни потенцијал тиетилперазин-дималеата је $-0,75$ V (ЗКЕ), а малеинске киселине $-0,64$ V (ЗКЕ). Мерења полуталасних потенцијала су извођена у $0,1$ N раствору хлороводоничне киселине, као основном електролиту.



Слика 1. Figure
Поларограм тиетилперазин-дималеата,
 $\cdot 10^{-5} M$
Polarogram of thiethylperazine dimaleate,
 $c = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

На слици 2 приказан је калибрациони дијаграм за разне концентрације тиетилперазин-дималеата.



Слика 2. Figure
Поларографска калибрациона крива тиетилперазиндималеата
Polarographic calibration curve of thiethylperazine dimaleate

Добијена праволинијска зависност омогућава да се у изабраном подручју концентрација добијају врло тачни и репродуктивни резултати. Поларографска анализа се може изводити и са мањим количинама тиетилперазин-дималеата. Испитиване количине овог једињења изабране су из практичних разлога који произилазе из фармацеутске аналитичке праксе.

S U M M A R Y

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF THIETHYLPERAZINE DIMALEATE

RADOMIR B. POPOVIĆ

The Pharmacy, Military Medical Academy, YU-11000 Belgrade

and

KOSTA I. NIKOLIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

A polarographic method is described for determination of thiethylperazine dimaleate in dragees and suppositories. Maleic acid, in the 0.1 mol/ HCl supporting electrolyte, produces a well shaped polarographic wave. Inactive ingredients of the samples did not show any effect on the process of electroreduction on the dropping mercury electrode, and the results obtained were both accurate and reproducible.

(Received 27 September 1977; revised 18 January 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Бадовская, И. А. Кузовникова, В сб. „Исслед. фурановых соедин. и синтезы на их основе”, Краснодар 1969, стр. 57—61 [С. А., 75, 14728 d (1971)]
2. J. P. Elving, C. Teitelbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3916 (1949)
3. M. J. Kolthoff, J. J. Lingane, „*Polarography*”, Interscience Publ., New York 1952, pp. 714—715
4. M. Stackelberg, „*Polarographische Arbeitsmethoden*”, Walter de Greuter, Berlin 1950, p. 308

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ СТЕХИОМЕТРИЈСКИХ
ОДНОСА У КОМПЛЕКСИМА ФЕНОТИАЗИНСКИХ ДЕРИВАТА СА
ПАЛАДИЈУМ(II) ХЛОРИДОМ У РАСТВОРИМА ХЛОРОВОДОНИЧНЕ
КИСЕЛИНЕ*

ДУШАН М. ЈОВАНОВИЋ

Одељење за квалитету, Институт за хемију, технологију и металургију,

11000 Београд

(Примљено 9. септембра 1977; ревидирано 26. јануара 1978)

Извршено је испитивање комплексних једињења фенотиазинских деривата са PdCl_2 . Одређени су стехиометријски односи и одговарајуће константе стабилности: левопромазин са PdCl_2 у 1,0 N HCl гради комплекс у стехиометријском односу 1:1 са константом стабилности $\log K = 4,32$, флуфеназин са PdCl_2 у 0,012 N HCl гради комплекс у стехиометријском односу 1:1 са константом стабилности $\log K = 5,13$ док тиоридазин под истим условима даје слабо растворан талог мрке боје.

УВОД

Упоредо са све већом применом фенотиазинских деривата, јавила се и проблематика око њиховог одређивања. Сем PdCl_2 , који је употребљен у овоме раду, низ других метала се може употребити¹⁻¹⁰ у циљу одређивања фенотиазинских деривата бојеним реакцијама. Задатак овога рада је да што боље дефинише комплексни систем који настаје између фенотиазинских деривата и паладијум(II) хлорида.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

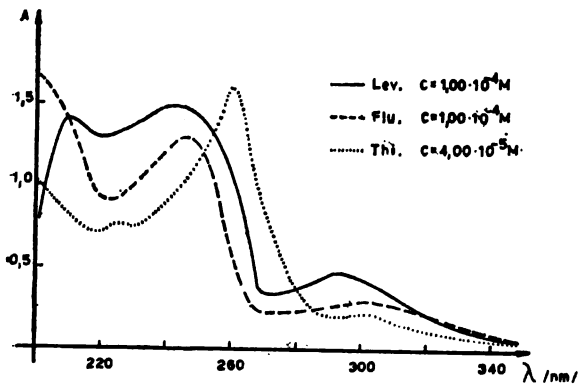
У раду су коришћени апарати спектофотометри „Beckman — 24” и „Unicam — SP 600” — серија 2. При раду су коришћени следећи реагенси: PdCl_2 , р.а., („Merck”) и HCl (37%), р.а., („Carlo Erba”). Од фенотиазинских деривата испитивања су извршена на: левопромазину (Lev.), 10-(3-диметиламин-2-метил-пропил)-2-метоксифенотиазин, у облику малеата; флуфеназину (Flu.), 10-[3-ј-4-(2-хидроксиетил)пиперазин-1-ил[пропил]-2-трифлуорометилфенотиазин, у облику хидрохлорида и тиоридазину (Thi.), 10-[2-(1-метилпиперин-2-ил) етил]-2-метилтиофенотиазин, у облику хидрохлорида. Испитивање комплекса левопромазина са PdCl_2 вршено је у 1,000 N HCl, а испитивање комплекса флуфеназина и тиоридазина са PdCl_2 вршено је у 0,012 N HCl. Сва мерења су реализована на собној температури.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У UV-области фенотиазински деривати дају карактеристичне спектре, те се ови могу употребити за квалитативна истраживања¹¹⁻¹³. Фенотиазински деривати имају принципијелно две траке које потичу од $\pi-\pi^*$ прелаза¹⁴

* Рад је реализован у Институту за патологију и судску медицину на Војномедицинској академији, Београд.

(краткоталасни део спектра). Трака (или траке) која се појављује у дуго-таласном делу спектра је супституентног карактера.



Сл. 1 Fig.
UV спектар система фено-
тазински деривати — HCl
UV spectra of the system
phenothiazine derivatives —
HCl

Одговарајући спектри у UV-области приказани су на сл. 1.

Левопромазин даје три траке и то на 210, 243 и 293 nm. У року од 24 сата не примећују се промене спектра. После 48 часова долази до хиперхромног ефекта код краткоталасних максимума, док дужеталасни максимум остаје непромењен. Овај феномен се вероватно може приписати интеракцији трицикличног кондензованог π -система са квантом светлости (сви фенотазински деривати су доста фотосензибилни).

Одмах по растварању, UV спектар Flu. садржи два изразита максимума: 245 и 300 nm. Карактер траке на 245 nm указује на њену сложену структуру и вероватно да у тој области долази до суперпонирања најмање две траке. За разлику од Lev., Flu. је доста нестабилан у раствору HCl. Већ након 2 сата од растварања примећује се хипсохромни ефекат код траке на 300 nm уз повећавање апсорбанције. Хиперхромни ефекат код траке на 245 nm толико је изражен да апсорбанција излази изван опсега употребљеног инструмента.

Ултравioletни спектар Thi. показује три апсорпционе траке и то на 225, 260 и 303 nm. На спектру који је снимљен 24 часа по растварању Thi. у HCl не примећују се никакве промене.

Ултравioletни спектри система фенотазински деривати — HCl — PdCl₂ указују на промене једино код краткоталасних максимума (изразита промена је једино код Thi.), али ниједна трака није довољно карактеристична да би могла послужити за испитивање комплексних једињења.

Комплекси фенотазинских деривата са PdCl₂ апсорбују у видљивом делу спектра. Спектар комплекса Lev., сл. 2а, не мења се током 24 сата.

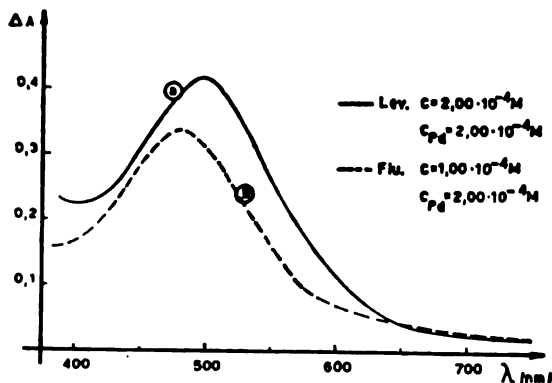
Одређивање стехиометријског односа у датом комплексу извршено је са три методе на по две таласне дужине (510 и 530 nm) у близину апсорпционог максимума (495 nm). Све три методе, тј. метода молских односа¹⁵, Јоб-ова¹⁶ и Адамовичева метода¹⁷, су показале да је стехиометријски однос метал:лиганд у датом комплексу 1:1 (сл. 3а и 4а).

На основу експерименталних података добијена је константа стабилности (средња вредност) за комплекс: $\log K=4,32$.

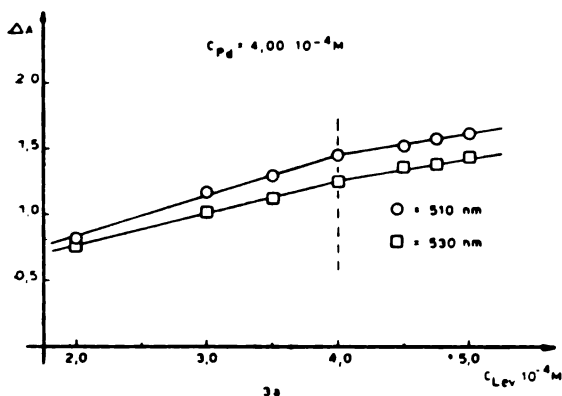
Комплекс Flu. са PdCl_2 испитиван је у $0,012\text{ N HCl}$. На сл. 2b дат је апсорпциони спектар комплексног једињења који се не мења у току 24 часа. Апсорпциони максимум је на 480 nm . Као и код Lev., стехиометријски однос

Сл. 2 Fig.

- а) Апсорпциони спектар система Lev. — HCl — PdCl_2
- а) Absorption spectra of system Lev. — HCl — PdCl_2
- б) Апсорпциони спектар система Flu. — HCl — PdCl_2
- б) Absorption spectra of the system Flu. — HCl — PdCl_2



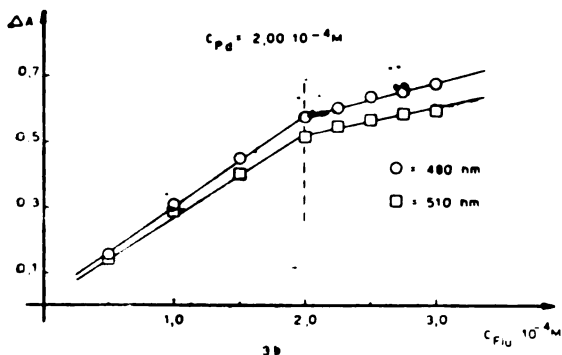
је одређен са три методе на по две таласне дужине (480 и 510 nm). Нађени стехиометријски однос метал:лиганд у комплексном систему је $1:1$ (сл. 3b и 4b), са константом стабилности (средња вредност): $\log K = 5,13$.



Сл. 3a Fig.

Метода молских односа за систем Lev. — HCl — PdCl_2

The mol-ratio method for the system Lev. — HCl — PdCl_2

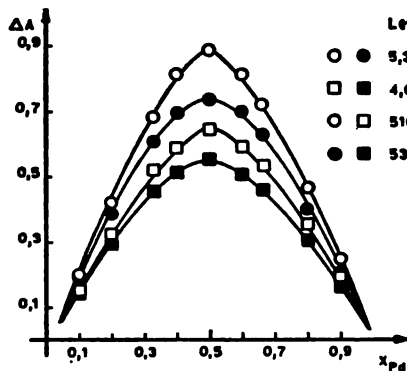


Сл. 3b Fig.

Метода молских односа за систем Flu. — HCl — PdCl_2

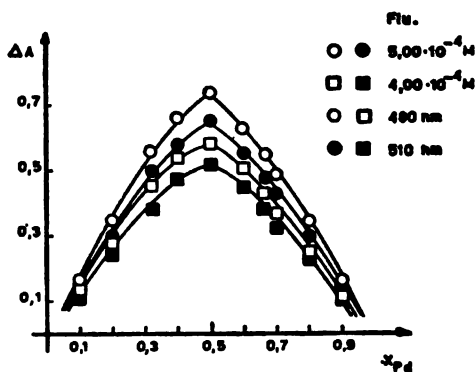
The mol-ratio method for the system Flu. — HCl — PdCl_2

Испитивање комплексног система $\text{Thi.}-\text{HCl}-\text{PdCl}_2$ вршено је у $0,012 \text{ N}$ HCl . У првих 5 часова примењена је минимална промена спектра. На основу снимљених спектра запажено је да положај максимума варира у зависности



Сл. 4a Fig.

Job-ova и Адамович-сва метода за систем
Lev. — HCl — PdCl_2
Job's and Adamovich's method for the
system Zev. — HCl — PdCl_2



Сл. 4b Fig.

Job-ova и Адамович-сва метода за систем
Flu. — HCl — PdCl_2
Job's and Adamovich's method for the
system Flu. — HCl — PdCl_2

од концентрације Thi. ($C_{\text{Pd}} = \text{const.}$). Сем тога запажено је да у растворима у којима је паладијум у вишку (доста да се мало прекорачи однос 1:1) долази прво до замућења а затим и до падања слабо растворног талога мрке боје. Појава талога онемогућава примену поменутих метода али указује на стварање новог једињења. Измена положаја максимума са концентрацијом Thi. указује на настајање два или више једињења.

На основу резултата, изложених у експерименталном делу, са сигурношћу се може рећи да испитивани феноптиазински деривати граде комплекс са PdCl_2 у стехиометријском односу 1:1. Код Thi. вероватно да долази до формирања полинуклеарног комплекса, мешовитог комплекса или комплекса са већим бројем лиганата. Отворено је питање да ли долази до грађења комплекса између Pd -јона и феноптиазинских деривата или а анјон (у овоме случају Cl^-) учествује у комплексирању. На основу литературних података¹⁸⁻²¹ може се видети да и сами халогени граде комплексе са поменутих дериватима, што у мноштво компликује систем. Overholser и Yoe²²⁻²³ су утврдили да сам феноптиазин ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$) са PdCl_2 гради комплекс у односу 2:1, тј. $\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS})_2\text{Cl}_2$, али нису утврдили природу везе. Интересантно је запазити да Flu. у $0,012 \text{ N}$ HCl даје јасно уочљиве промене у UV спектру у току прва 2 сата. Те промене су највише изражене код трака у краткоталасном делу спектра. Са друге стране, настало комплексно једињење показује доста велику временску стабилност што указује на чињеницу да су евентуални „центри промена” у самом систему $\text{Flu.}-\text{HCl}$ сада блокирани. Узимајући у обзир карактер промене и место промене може се закључити да долази до интеракције између Pd^{2+} (или PdCl_2) и π -електрона трицикличног кондензованог система. Наравно, не треба искључити и могућност да се веза остварује и преко других центара код испитиваних деривата.

S U M M A R Y

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF STOICHIOMETRIC RELATIONS OF COMPLEXES OF PHENOTHIAZINE DERIVATIVES WITH PdCl₂ IN HCl SOLUTIONS

DUŠAN M. JOVANOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Department of Catalysis, YU-11000 Belgrade

Stoichiometric relations of complexes formed between derivatives of phenothiazines and palladium chloride in hydrochloric acid solutions were investigated and corresponding stability constants determined: levopromazine in 1.0 mol/l HCl forms a 1:1 complex with PdCl₂ with $\log K=4.32$; fluphenazine forms a 1:1 complex in 0.012 mol/l HCl with $\log K=5.13$ while thioindazole in the same solution forms a dark-coloured less soluble sediment.

(Received 9 September 1977; revised 26 January 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. Cs. Varhelyi, I. Ganescu, L. Boboc, *Pharmazie*, **29**, 348 (1974)
2. A. Voicu, I. Popa, *Farmacia (Bucharest)*, **21**, 373 (1973)
3. A. Olech, *Acta Polon. Pharm.*, **30**, 505 (1973)
4. Н. Свеченски, К. Николити, Р. Поповић, *Војносанит. Преп.лег* **30**, 546 (1973)
5. B. Dembinski, *Acta Polon. Pharm.*, **29**, 583 (1972)
6. M. Beniczky-Augusztin, E. Tasi-Toth, *Kiserl. Orvostud.*, **25**, 432 (1973)
7. B. Dembinski, K. Nowakowska, *Farm. Polska*, **28**, 889 (1972)
8. J. Blazek, M. Travnicova, *Cesk. Farm.*, **21**, 436 (1972)
9. H. Basinaka, M. Tarasiewicz, H. Puzanowska-Tarasiewicz, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **15**, 317 (1970)
10. L. G. Chatten, R. A. Locock, R. D. Krause, *J. Pharm. Sci.*, **60**, 588 (1971)
11. M. Kuhneret, G. Kramer, P. D. Lark, *Microchem. J.*, **17**, 639 (1972)
12. J. Barbe, J. Hurwic, *Ann. Pharm. Franc.*, **31**, 227 (1973)
13. A. DeLeenbeer, *J. Assoc. Anal. Chem.*, **56**, 105 (1973)
14. J. Gonzales, J. I. Fernandez-Alonso, *An. Quim.*, **66**, 919 (1970)
15. J. A. Yoe, A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 11 (1944)
16. P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 113 (1928)
17. Л. П. Адамович, *Ж. неорган. хим.*, **4**, 1552 (1959)
18. M. R. Gasco, A. Bodrato, *Farmaco (Pavia), Ed. Prat.*, **26**, 337 (1971)
19. E. Grusz-Harday, *Pharmazie*, **26**, 562 (1971)
20. S. Chan, C. M. Gooley, H. Keyzer, *Tetrahedron Letters*, **13**, 1193 (1975)
21. G. J. Patriarche, *Mikrochim. Acta*, **5**, 950 (1970)
22. G. L. Overholser, H. J. Yoe, *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 646 (1942)
23. G. L. Overholser, H. J. Yoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3224 (1941)

ЗАПИСНИК

са Годишње скупштинске Српског хемијског друштва одржане 16. јануара 1978. год. у Београду

Присутне је поздравно председник Друштва Драгомир Виторовић и за председавајућег предложио Александра Деспића.

Предлог је усвојен и даље вођење Скупштине преузео је А. Деспић. Деспић захваљује на избору и предлаже следећи дневни ред:

1. Избор записничара и два оверача записника
2. Избор Кандидационе комисије
3. Извештај Управног одбора, Завршни рачун и извештај Надзорног одбора
4. Дискусија о извештајима
5. Давање разрешења Управном одбору и Надзорном одбору
6. Предлог финансијског плана за 1978. год.
7. Предлози за Скупштину
8. План рада за 1978. год.
9. Извештај Кандидационе комисије

1. За записничара изабрана је Олга Мирковић, а за овераче записника Мирослав Пергал и Милица Милосављевић.

2. Председавајући предлаже да се за Кандидациону комисију изабере: Миленко Ђелап, Драгутин Дражић, Мирјана Војиновић и Ненад Вујадиновић. Предлог се усваја.

3. Извештај о раду Српског хемијског друштва у 1977. години поднео је секретар Теодор Аст и извештај се налази у прилогу записника. Завршни рачун за 1977. год. поднео је благајник Владимир Рекалић. Пошто је усвојен и извештај Надзорног одбора који је поднела Слободанка Тјапкин, председник Надзорног одбора, председавајући захваљује на поднетом извештају (налази се у прилогу).

4. Драгомир Виторовић извештава да је Друштво добило повељу и плакету поводом 30. годишњег самосталног рада Одсека за хемијске и физичкохемијске науке Природно-математичког факултета у Београду.

На питање председавајућег да ли има дискутаната у вези са поднетим извештајем Бедри Камбери из Приштине поставља питање зашто је подружница већ дуже време неактивна. Дато је објашњење да је рад подружнице у Приштини замро због неактивности самих чланова и да оживљавање рада зависи о њихове спремности да се ангажују. Друштво ће са своје стране обезбедити сваку помоћ која буде потребна.

5. Председавајући поставља питање да ли се извештај прихвата? Присутни су гласањем прихватили прочитане извештаје и дата је разрешења Управном и Надзорном одбору.

6. Потпредседник Друштва Јован Јовановић прочитао је финансијски план за 1978. год. и он се налази у прилогу записника.

7. Секретар Друштва Иван Мићовић прочитао је предлог за Годишњу скупштину и то:

- а) да се чланарина повећа на 70 дин. годишње
- б) да се претплата на Гласник повећа на 80 дин. годишње
- ц) да се претплата на „Хемијски преглед“ за установе повећа на 200 дин. годишње
- д) да се покрене информативни лист Српског хемијског друштва.

Предлози се усвајају.

8. Секретар Иван Мићовић затим подноси план рада који се, такође, налази у прилогу. План рада се усваја.

На питање председавајућег да ли има дискутаната, Теодор Аст је изнео као допуну плана рада оживљавање рада подружнице у Приштини.

Проф. Даринка Стојковић предлаже да се извиди могућност оснивања фондова, легата и награда. Предлози се усвајају и дат је задатак будућем Управном одбору да размотри овај предлог.

Иван Драганић моли да се детаљније информише о издавању информативног листа. Аст подсећа на ранију констатацију да се чланови Друштва недовољно информишу, да је Управни одбор донео одлуку да четири пута годишње штампа лист формата А4, који ће информисати чланове Друштва о важнијим одлукама Председништва и Управног одбора, вестима из Уније, календару научних и стручних манифестација и др.

На питање Камелије Ивандекић из Новог Сада да ли при Друштву постоји секција за технологију коже и обуће, председавајући одговара да заинтересовани за ову област могу да поднесу предлог Управном одбору Друштва за формирање ове секције.

9. Известилац Кандидационе комисије Драгутин Дражић прочитао је предлог листе за нови Управни одбор и то :

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. Арсенијевић Станимир | 57. Миоч Убавка |
| 2. Аст Теодор | 58. Мићић Јован |
| 3. Ацић Радослав | 59. Мићовић Иван |
| 4. Бастић Боривоје | 60. Мук Аурора |
| 5. Бастић Милан | 61. Мушкатиновић Милан |
| 6. Богосављевић Миодраг | 62. Нешић Славко |
| 7. Валчић Андреја | 63. Никетић Светозар |
| 8. Вајганд Вилим | 64. Николић Томислав |
| 9. Виторовић Драгомир | 65. Пејовић Владимир |
| 10. Војиновић Мирјана | 66. Пергал Мирослав |
| 11. Врачар Рајко | 67. Петковић Ђорђе |
| 12. Вујадиновић Ненад | 68. Петровић Душанка |
| 13. Вуњак Гордана | 69. Пешић Димитрије |
| 14. Вучуровић Душан | 70. Плавшић Миљенко |
| 15. Гал Олга | 71. Путанов Паула |
| 16. Gaál Ferenc | 72. Рабреновић Миља |
| 17. Гашић Мирослав | 73. Радосављевић Слободан |
| 18. Гашић Олга | 74. Рекалић Владимир |
| 19. Грујић-Ињац Бојана | 75. Ристовић Љиљана |
| 20. Грујић Стојан | 76. Ристовић Љубиша |
| 21. Деспић Александар | 77. Рибникар Слободан |
| 22. Дедијер Александар | 78. Ристић Момчило |
| 23. Димитријевић Никола | 79. Ристић Слободан |
| 24. Драганић Иван | 80. Рогулић Миљена |
| 25. Дражић Драгутин | 81. Szebeny Ferenc |
| 26. Драгојевић Милосав | 82. Смиљански Смиљана |
| 27. Ђорђевић Спасоје | 83. Стаматовић Александар |
| 28. Ђурић Чedomир | 84. Станковић Симиша |
| 29. Ђурковић Олга | 85. Стефановић Јован |
| 30. Илић Војислав | 86. Стефановић Милутин |
| 31. Јанаковић Тома | 87. Стојиљковић Александра |
| 32. Јанков Ратко | 88. Стојковић Даринка |
| 33. Јањић Томислав | 89. Татић-Јањић Озра |
| 34. Јаховић Михаило | 90. Тенц-Поповић Мирјана |
| 35. Јеротијевић Стеван | 91. Толић Александар |
| 36. Јовановић Братислав | 92. Томић Борислав |
| 37. Јовановић Данка | 93. Тецилазић Марија |
| 38. Јовановић Јован | 94. Ђелап Миљенко |
| 39. Јовановић Момир | 95. Ускоковић Драгољуб |
| 40. Јовановић Радмила | 96. Цокић Димитрије |
| 41. Јовановић Слободан | 97. Шапер Радомир |
| 42. Јоветић Момчило | 98. Шепа Дарко |
| 43. Јанчић Миодраг | 99. Шкундрић Петар |
| 44. Константиновић Станимир | 100. Шолаја Богдан |
| 45. Косанић Мирослав | 101. Шурјановић Миљена |
| 46. Лeko Милан | 102. Шушић Миљенко |
| 47. Лоренц Љубинка | 103. Шван Ерне |
| 48. Љуштина Милош | 104. Шћепановић Вера |
| 49. Мајданац Љиљана | |
| 50. Микијел Војин | |
| 51. Милосављевић Емил | |
| 52. Милосављевић Милица | |
| 53. Милосављевић Светлана | |
| 54. Миленковић Војин | |
| 55. Милутиновић Никола | |
| 56. Митровић Милан | |

ПРЕДСЕДНИЦИ ПОДРУЖНИЦА

1. Аврамовић Живадин
2. Аксентијевић Љубомир
3. Бјелетић Жарко
4. Ђукић Славољуб
5. Миљковић Живојин
6. Станковић Звонко

ПРЕДСЕДНИЦИ СЕКЦИЈА

1. Вајганд Бурђица
2. Величковић Јован
3. Добрословачки Иван
4. Дуганчић Милорад
5. Белинео Александар
6. Јовановић Милутин
7. Кончар-Бурђевић Слободан
8. Мијовић Василије
9. Мишковић Боривоје
10. Павловић Бошко
11. Чековић Живорад
12. Шушц Делмимир

ПОЧАСНИ ЧЛАНОВИ

1. Делић Дејан
2. Дишдар Зденко

Управни одбор обухвата и председнике подружница, председнике секција и почасне чланове.

ЗАПИСНИЧАР

Олга Мирковић, с.р.

3. Дмитријевић Ђорђе
4. Кончар-Бурђевић Слободан
5. Лео Александар
6. Михаиловић Михаило
7. Мишовић Вукић
8. Пајевић Милан
10. Савић Павле
10. Стефановић Ђорђе
11. Трпињац Павле
12. Цанић Велимир
13. Шепа Јован

НАДЗОРНИ ОДБОР

1. Јоксимовић-Тјапкин Слободанка
2. Врховац Љубица
3. Васовић Душан
4. Андрејевић Владимир

ОВЕРАЧИ ЗАПИСНИКА

Милица Милосављевић, с.р.
Мирослав Пергал, с.р.

ИЗВЕШТАЈ О РАДУ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1977. ГОДИНИ

*(иоднећ редовној Годишњој скућишћини Друшћива одржаној 16. јануара 1978. године у Београду,
од сћране секретара СХД Теодора Асћиа).*

Драге колегинице и колеге,

Прошлом годином Српско хемијско друшћтво ушло је у девету деценију свога постојања и рада. Поносни на овакву дуготрајну и богату традицију прегаљашћва на пољу развоја и промоције хемијске науке у нашој средини, истовремено смо свесни обавеза и одговорности које носи данашће чланство Друшћва за настављање са истим ентузијазмом и ангажованошћу дела претходних генерација. У том погледу, Орден Републике са сребрним венцем којим је Председник Републике одликовао Српско хемијско друшћтво, биће нам даљи подстрек у раду и учвршћује на у убеђењу да су наше деловање и циљеви добро усмерени.

Наше Друшћтво данас броји 2500 чланова. Његове бројне и нарасле активности одвијају се кроз 8 подружница и 15 секција; поред тога, Друшћтво издаје три часописа, а редовно организује годишња Саветовања хемичара и Југословенске симпозијуме. Активно суделујемо у раду Уније хемијских друшћтвa Југославије и одржавамо бројне међународне контакте. Са изузетком једног стално запосленог радника и неколико хонорарних стручних сарадника, целокупна делатност Српског хемијског друшћтва заснована је на добровољном раду. То је чињеница на коју можемо бити поносни; ентузијазам и љубав према Друшћтву одувек су били једини мотиви свих наших чланова. У таквом односу треба тражити корене свих наших резултата и успеха.

У извешћају који следи, покушаћемо да у главним цртама прикажемо део богатих активности Друшћтва у протеклој години.

ПРИЗНАЊА ДРУШТВУ

Указом Председника Социјалистичке Федеративне Републике Југославије Јосипа Броза Тита, број 134 од 7. новембра 1977. год., поводом 80-годишњице постојања, а за нарочите заслуге у развијању и ширењу стручних знања и значајан допринос популаризацији хемије, одликовано је Српско хемијско друшћтво, Београд

ОРДЕНОМ РЕПУБЛИКЕ СА СРЕБРНИМ ВЕНЦЕМ.

Одликовање Друшћтву уручио је изасланик Председника Републике друг Бранко Мирковић, председник Привредне коморе Србије, приликом свечаног отварања XXI саветовања хемичара СР Србије и Југословенског симпозијума о металургији, 16. јануара 1978. у Београду.

На високом признању захвалио је председник Српског хемијског друшћтва Драгомир Виторовић, а затим је Председнику Титу упућен следећи телеграм:

ПРЕДСЕДНИКУ СФРЈ ЈОСИПУ БРОЗУ ТИТУ

Драћи друже Председниче,

Чланови Српској хемијској друшћтва, окућљени на свом редовном XXI саветовању и Југословенском симпозијуму о металургији, са поносом су примили вест да је Српско хемијско друшћтво Вашим указом одликовано Орденом Републике са сребрним венцем, а у знак признања за 80-годишњи рад и допринос развоју хемијске науке и образовања у СР Србији.

Признање које нам је данас уручено учвршћује наше уверење да су делатношћи и циљеви Српској хемијској друшћтва усмерени у добром правцу; оно ће предсћаваљашћи да ви подстрек свим нашим члановима да са истим ентузијазмом и одлучношћу наставете своју активност на развоју хемијске науке и особљивању

научних кадрова, у чему видимо свој допринос јачању улога и економске моћи социјалистичке Југославије.

Још једном Вам захваљујући на ифизнању и ѿверењу које с'ће нам указали, шаљемо Вам најбоље жеље за наставак Вашеј великој дела.

Чланови Српској хемијској друштва

Поводом 30-годишњице самосталног рада Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и 125 година наставе природних и математичких наука на високим школама у Србији, додељена је ПЛАКЕТА Српском хемијском друштву у знак признања и захвалности за дугогодишњу успешну сарадњу и допринос развоја факултета. Плакета је уручена на свечаној прослави ПМФ у Београду 16. децембра 1977. године.

XXI САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ И ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ О МЕТАЛУРГИЈИ

На Технолошко-металуршком факултету у Београду, одржани су од 16—18. јануара 1978. године XXI Саветовање хемичара СР Србије и Југословенски симпозијум о металургији. Ове две манифестације окупиле су преко 500 учесника из целе земље, и то како из научно-истраживачких институција, тако и из индустрије.

Годишње Саветовање хемичара СР Србије ушла су овом годином у своју трећу деценију. Можемо са задовољством констатовати да су се она афирмисала као смотра научне продукције у области хемије, металургије и хемијског инжењерства и да она представљају јединствену прилику не само за размену научних сазнања, него и за успостављање стручних и колегијалних контаката научних радника из целе наше Републике. Саветовања су постала важан кохезиони фактор у раду нашег Друштва. Посебно охрабрује све бројније учешће младих научних кадрова.

На овогодишњем Саветовању поднета су 153 научна рада у 6 секција: органска хемија (36), физичка хемија (40), електрохемија (25) аналитичка хемија (18), хемијско инжењерство (18) и хемија комплекса (16). У поређењу са претходним Саветовањем, број саопштења је готово удвостручен. Овај податак, посматран паралелно са повећањем броја радова штампаних у Гласнику, указује на значајну интензивикацију истраживачког рада у протеклој години, што улива оптимизам.

У Оквиру Саветовања организована је Јавна трибина о програму и уџбеницима хемије за I фазу средњег усмереног образовања. Трибина је окупила преко 200 учесника, највећим делом просветних радника из свих крајева Републике. У веома живој и занимливој дискусији учествовали су аутори програма и уџбеника, рецензенти и професори хемије. Чула су се различита мишљења, бројне сугестије и примедбе. Шире изводе из дискусије, као и закључке овог скупа, објављује Хемијски преглед у свом првом броју за 1978. годину. Већина учесника поздравила је иницијативу да се на овај начин искористе Саветовања хемичара СР Србије, као место и време окупљања неколико стотина наших чланова, за размену мишљења о појединим актуелним питањима (подсетимо да је 1977. године истом приликом одржана дискусија о улози и месту инжењера образованих на Технолошко-металуршком факултету у удруженом раду).

Такође у оквиру Саветовања, а у организацији Електрохемијске секције СХД и Центра за мултидисциплинарне студије у Београду, организована је панел-дискусија са темом: „Улога електрохемије у решавању проблема конверзије енергије“. Кроз десетак излагања свестрано су сагледана савремена схватања и проблеми везани за претварање хемијске енергије у електричну, и стим у вези, дефинисани задаци који стоје пред електрохемичарима. Ова панел-дискусија окупила је 35 учесника.

Настављајући традицију организовања Југословенских симпозијума, ове године је уз XXI Саветовање организовано Југословенски симпозијум о металургији. Захваљујући дугогодишњим и темељним припремама, као и посебним напорима Организационог и Научног одбора ове манифестације је окупила велики број учесника из целе земље, и то како из истраживачких институција, тако и из индустрије. У току тродневног рада, учесници су саслушали 3 пленарна и 5 секцијских предавања, као и саопштења 99 аутора изложена у 4 секције:

1. Екстрактивна металургија обојених метала (25)
2. Металургија гвожђа и челика (24)
3. Прерада метала у пластичном стању (24)
4. Физичка металургија и развој материјала (26)

Пленарна предавања

Erhard Hornbogen, Институт за материјале Рурског универзитета у Бохуму, СР Немачка: „*Микроструктура и чврстоћа мейалних материјала*“,
 Никола Гаковић и Александар Чавић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „*Савремене тенденције развоја производње челика*“,
 Мводраг Спасић, Душан Вучуровић и Чедомир Кнежевић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „*Нови процеси у мейалургији тежких обојених мейала*“
 Поред ових, планирана су била још два пленарна предавања: П. М. Полукин, Московски институт челика и легура, СССР: „*Пластична прерада мейала*“, и
 W. Sakwa, Пољска политехника, Гљивце, Пољска: „*Мейалне прераде на одливцима*“
 Због спречности предавача, ова предавања нису одржана, али ће у писаној форми бити достављена свим учесницима Симпозијума.

Секцијска предавања

А. Паулин, ВТО Монтанистика, Факултета за наравославље ин технолгију, Универза в Љубљани: „*Тренд развоја обојене мейалургије у свету и код нас*“.
 П. Павловић, Металуршки институт, Сисак: „*Дојринос емпирије, науке и истраживања развоја процеса производње челика*“.
 Р. Шотра, Ливничко-металуршки комбинат, Београд: „*Ситање и тенденције развоја ливничке индустрије у Југославији*“.
 В. Станковски, Факултет за металургију и рударство, Скопје: „*Основне карактеристичке развијености и ситања производње из области пластичне прераде мейала у Југославији*“.
 Ф. Водопivec и М. Габровшек: „*Истраживање расипарања и претварања ниобијевог карбонилтрида у нискоугљеничном Мп—С челику и његовој утицаја на трансформацију и рекристализацију аустенита*“.

Сви радови у интегралном облику публиковани су у Зборнику, који са своје 4 свеске и преко 1000 страница текста представљају импресивну научну публикацију од трајне вредности.

Потребно је и овом приликом истаћи да су ванредним залагањем чланова Организационог одбора, а нарочито његовог председника Боривоја Мишковића, обезбеђена значајна материјална средства, која не само да су омогућила несметане припреме и реализацију Симпозијума, него су истовремено помогли нашем Друштву да у 1977. години обавља своје редовне делатности.

ОСНИВАЊЕ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА ВОЈВОДИНЕ

После двогодишњих припрема, дана 23. децембра 1977. год. одржана је у Новом Саду Оснивачка скупштина Хемијског друштва Војводине. У име Српског хемијског друштва скупштини је поздравно и зажелио јој успешан рад председник Драгомир Виторовић, а њеном раду је присуствовао и потпредседник Друштва Јован Јовановић.

Поздрављајући основање Хемијског друштва Војводине као значајан моменат у дугогодишњој плодној активности наших колега са територије Социјалистичке покрајине Војводине, желимо и овом приликом да истакнемо изузетне доприносе које су досадашње подружнице СХД у Новом Саду и Зрењанину дале свеукупној активности нашег Друштва. Убеђени смо да делимо мишљење и наших колега из новооснованог Хемијског друштва Војводине, ако кажемо да чврсто верујемо да ће наша сарадња на заједничким циљевима и у будућности бити тако добра и тако присна као што је била у претходним деценијама. Шире изводе из рада Оснивачке скупштине Хемијског друштва Војводине дајемо у посебном прилогу овом извештају.

ПУБЛИКАЦИЈЕ ДРУШТВА

Са великим задовољством можемо констатовати да је издавање *Гласника Хемијског друштва Београд* у непрекидној узлазној линији, и да је 1977. година била изузетно успешна. Већ у 1976. години, ажурност је скоро постигнута; недостајаке је само свеска 9—10 па да годиште буде на време објављено. У 1977. години, поред ове заостале свеске, изашло је и комплетно редовно годиште, односно свеске 1—2, 3, 4—5, 6—7, 8 и 9—10 за 1977. годину.

Годиште садржи 68 чланака, што је за 11 више него 1976. а за 25 више него 1975. године. Овај повећани прилив радова омогућио је да се две свеске (3 и 8) издају као појединачни бројеви, а не као двоброји. Половина чланака је на страним језицима. Значајно

скраћење постигнуто је и у року излагања радова, које сада у просеку износи 6 месеци. Свеска 1—2 (са синопсима радова са XXI Саветовања и Симпозијума о металургији), као и свеска 3 за 1978. годину, изашле су из штампе у првој половини јануара 1978. године, што обећава да ће и у овој години Гласник одржати постигнуту ажурност. У извесном закашњењу је једино специјална 11. свеска за 1977. са прегледним чланцима, до чега је дошло због неблаговремене предаје рукописа.

Овакав изванредан биланс резултат су великог труда редакционог одбора и главног уредника Слободана Рибникара, посебно, па им и овом приликом упућујемо честитке и захвалност у име свих чланова Друштва.

У 1977. години Гласник је имао 810 претплатника у земљи, а дистрибуиран је и на 140 места у иностранству, делом по основу претплате, а делом по основу размене са другим научним публикацијама.

У вези са издавањем *Хемијској прегледа* у 1977. години, постојали су исти проблеми као и претходних година. Основни проблем је у недовољном броју радова, што је отежавало, или чак и онемогућавало саставање појединих бројева према концепцији редакционог одбора. То је утицало и на могућност да се обављају појединачни бројеви, тако да је чак било тешко саставити и двоброј са довољно различитим садржајем. Делимичне тешкоће око издавања часописа биле су и у вези са штампањем, пошто је штампарија драстично прекорачивала рокове. До краја 1977. године одштампане су свеске 1—2—3 и 4—5 са укупно 14 табака, кад је број 6 дат у штампу јануара 1978.

Због недовољног обима материјала који дају домаћи аутори било је неопходно објављивати преводе, који су чинили око 40% материјала. Редакциони одбор сматра да треба инсистирати на томе да сваки члан Управног одбора буде обавезан да барем у две године да један прилог за Хемијски преглед.

Хемијски преглед је у 1977. години имао 1130 претплатника. Главни уредник је Милосав Драгојевић.

Током 1977. године изашле су из штампе 3 свеске часописа *Yugoslav Chemical Papers*, док је четврта планирана за јануар 1978. Даље издавање 1977. годишта заустављено је до састанка Редакционог одбора Уније, да би се решили неспоразуми са редакцијом часописа *Croatia Chemica Acta*, која је одлучила да до даљег не учествује у овој акцији.

Састанак Редакционог одбора Уније одржан је 27. децембра 1977. године у Загребу и овај неспоразум је отклоњен. Договорено је да у свеске 5 и 6 уђе остатак материјала из Гласника хемијског друштва Београд и из свеске 3 *Croatia Chemica Acta* и да се дају у штампу чим се материјал припреми.

На предлог досадашњег уредника Александра Деспића, који у међувремену изабран за председника Уније хемијских друштава Југославије, договорено је да се, ради избегавања нагомилана функције Уније у Београду, у наредном периоду за уредника УСР постави члан уредништва УСР Невенка Правдић, а да издавање преузме Хрватско хемијско друштво.

У циљу даљег унапређења часописа одлучено је да се уз сваки синопсис уђе и документациона листа, са свим потребним биографским и другим подацима намењеним документалистима.

Претплата на УСР порасла је на 229.

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

Организовање пленарних предавања истакнутих домаћих и иностраних научника представља значајну дугогодишњу традицију Друштва. Број ових предавања углавном одређују околности ван нашег утицаја: Друштво нема средства да самостално позива иностране госте, већ се труди да искористи боравак истакнутих научних радника у Београду по другим основама. У 1977. години одржано је 9 пленарних предавања; четири госта из САД, два из СР Немачке, и по једног из В. Британије, Француске и СФРЈ:

Prof. John H. Beynon, University College of Swansea, Wales: „*Масена селективнометрија: јуче, данас и сутра*”

Dr B. J. Schmidt, BASF — Лабораторија за пластичне масе: „*Анјонска полимеризација стирола и метилметакрилата у јоларним органским растварачима*”

Prof. John D. Ferry, University of Wisconsin, USA: „*Високо-еластичне особине разблажених раствора полимера*”

Prof. Octave Levenspiel, Oregon State University USA: „*Расходела времена боравка у уређајима хемијске индустрије и техника коришћења обележивача*”,

Prof. Paul J. Flory, Stanford University, USA: „*Структура, конформација и особине полимера*”,

Prof. Charles Tobias, University of California, USA: „О механизму развијања тасова њри електролизис“,

Prof. Christian Janot, Универзитет у Нансију, Француска: „Могућности њримене Мбссбаумер спектроскопије у хемији и металургији“,

Др Иван Гутман, Универзитет у Крагујевцу: „Квантна хемија — њене могућности и отпацачења“,

Prof. Wolf Vielstich, Универзитет у Бону, СР Немачка: „Користићење енергије у будућности и ѡријени сѡретиови“.

ФИНАНСИЈЕ ДРУШТВА

Приходи којим Друштво финансира своје активности могли би се грубо поделити на сталне и повремене. У сталне изворе спадају дотације од Републичке заједнице науке СР Србије (за часописе, саветовања и симпозијум), дотације од ТМФ и ПМФ, затим чланарина и претплата. Сума остварена од свих ових извора ни издалека не покрива стварне потребе; због тога смо свих протеклих година били приморани да се максимално ангажујемо на остваривању додатних прихода. У тој категорији повремених прихода, далеко најзначајнију ставку сваке године представљају средства остварена од радних организација, а на име помоћи за организовања појединих симпозијума. Међутим, ови извори су несигурни, и довољно би било да један Симпозијум подбаци или пак да се неке године симпозијум не одржи, па да наше Друштво остане бе средства за нормалан рад.

Изаз из овакве ситуације био би у проналажењу нових сталних извора прихода, који би омогућили финансијску стабилност и сигурност. Председништво је донело одлуку да се у наредној години поведе широка акција за склапање Уговора са радним организацијама у Републици, на основу којих би радне организације постале колективни чланови СХД са одређеним правима која би из тога произилазила, а за узврат, радне организације би се обавезале да сваке године уплаћују договорени износ на име колективног чланства.

Сигурно је да овако замишљена акција може успети; међутим, потребна ће бити помоћ једног ширег круга наших чланова да буду код појединих радних организација тумачи смисла и циљева овакве акције. У овом тренутку, ово би требало да буде приоритетан задатак; успемо ли у овој акцији, обезбедићемо Друштву ѡрајну финансијску стабилност, што ће омогућити да се пуним капацитетом посветимо остварењу његових суштинских циљева.

СТАЊЕ ЧЛАНСТВА

У 1977. години дошло је до значајног омасовљавања чланства. Примљено је 406 нових чланова, тако да укупан број чланова СХД сада износи 2461. Од овог броја, у Београду је регистровано 889, у унутрашњости (ван подружница) 504, а у појединим подружницама: Нови Сад 476, Зрењанину 320, Краљеву 54, Лесковцу 41, Врању 60, Нишу 45 и Бору 32. Подружница у Крушевцу није доставила извештај.

ОСТАЛЕ АКТИВНОСТИ УПРАВНОГ ОДБОРА И ПРЕДСЕДНИШТВА

Председништво СХД одржало је 7 седница, а Управни одбор 4 седнице у протеклој години. Највећи део питања којима су се ова тела бавила обухваћен је претходним деловима овог извештаја. Због тога ће на овом месту бити поменуте само још неке одлуке и питања о којима се расправљало, да би се употпунила слика о нашој прошлогодишњој активности.

Сходно одлуци прошле годишње скупштине, почеле су припреме за организовање VI Југословенског симпозијума хемије и технологије макромолекула, који ће се одржати од 17—19. јануара 1979. године у Новом Саду. Формиран је Организациони одбор од 18 чланова, на чијем челу је Љубомир Ђаковић из Новог Сада и научни одбор од 10 чланова, чији је председник Јован Величковић из Београда. Почеле су такође интензивне припреме за организовање 7 Југословенског саветовања „Општа и примењена спектроскопија“, које је планирано од 26—30. септембра у Нишу. Ову манифестацију организује спектрохемијска секција СХД у сарадњи са Комисијом за спектрохемију Уније хемијских друштава Југославије. Наши представници активно су учествовали у раду Уније хемијских друштава Југославије. Председништво и Управни одбор размотрили су предлог новог Статута Уније и дали низ сугестија и примедба које су највећим делом усвојене. Са посебним задовољством констатујемо да су на пленуму Уније одржаном јуна 1977. године у Љубљани изабрани за новог председника Александар Деспих, дугогодишњи председник СХД, а за генералног секретара Јован Мишић, такође дугогодишњи активни члан СХД.

У циљу ефикаснијег рада, као и пружања могућности већем броју наших чланова за директније ангажовање на пословима Друштва, Управни одбор је одлучио да се поред постојеће две Комисије, за номенклатуру и терминологију и јавна признања, образују још три комисије: за научне и стручне манифестације, за библиотеку и часописе и за финансије Друштва. Ове комисије су формиране тек пре 2—3 месеца, тако је о њихвим искуствима још прерано доносити закључке.

На предлог Председништва, Управни одбор је донео одлуку о покретању Информативног листа СХД. Циљ ове иницијативе јесте успостављање пристојне везе са члановима вих информација о раду Друштва између две годишње скупштине. Сматрамо да ће нови лист попунити ову празнину и да ће представљати јак кохезиони фактор Друштва. Предвиђено је да Информативни лист излази 4 пута годишње (што би се временски поклапало са седницама У.О.) и да се бесплатно шаље свим члановима СХД.

Канцеларија Друштва, у којој имамо само једног сталног запосленог службеника, постаје све преоптерећенија нарастим обимом послова. Председништво је у више наврата разматрало потребу за ангажовањем још једног сталног радника, али финансијске могућности то за сада нису задовољавале. У међувремену, да би се бар посао око експедиције часописа и друге поште што више убрзао и поједноставио, одлучено је да се адресе свих чланова СХД компјутеризују. У ову сврху користио би се рачунар ТМФ, који би жељене адресе у врло кратком року одштампавао на самолепљивим налепницама. Рачунар би се тако програмирао да би по потреби селективно откуцавао адресе као што су претплатници одређеног часописа, чланови неке секције, и сл. Да би се ова обимна и важна акција реализовала, неопходна је сарадња свих секција и подружница Друштва у ревидирању и сређивању адреса својих чланова. До сада је одзив на апел који смо у том смислу упутили био слаб, што је целу акцију успорило.

Одлуком Управног одбора, додељена је маја 1977. године плакета СХД проф. Полу Флорију; добитнику Нобелове награде за хемију 1974. године у знак сећања на његов боравак у Београду и пленарно предавање које је одржао за чланове СХД.

Прихваћен је предлог одељења ПМФ у Крагујевцу, да Гласник хемијског друштва Београд буде и њихово гласило.

У 1977. години, Председништво Српског хемијског друштва је радило у саставу:

Драгомир Виторовић, председник
Милан Пајевић, потпредседник
Драгутин Дражић, потпредседник
Борислав Томић, потпредседник
Јован Јовановић, потпредседник
Теодор Аст, секретар
Иван Мићовић, секретар
Владимир Рекалић, благајник
Јован Величковић, благајник

Михаило Михаиловић
Никола Димитријевић
Душан Вучуровић
Ференц Гал
Стеван Јеротијевић
Боривоје Мишковић
Слободан Рибникар, гл. уред. Гласника.
Милосав Драгојевић, гл.ур.Хем.Прегледа
Александар Деспих, гл. уред. УСР

РАД ПОДРУЖНИЦА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

Извештаје о свом раду доставили су подружнице: Нови Сад, Зрењанин, Ниш, Лесковац, Бор, Врање и Краљево. Подружнице у Крушевцу, Крагујевцу и Приштини су већ низ година неактивне; биће потребно помоћи колегама из ових центара свој да свој рад поново оживе.

У складу са устаљеном праксом, приказ рада подружница Српског хемијског друштва сачињавају интегрални извештаји самих подружница (уз минималне адаптације); отуда су неминовне одређене неусклађености у обиму и начину презентирања активности појединих подружница. Исто важи и за приказ рада секција Друштва, који је дат у наредном одељку овог извештаја.

Подружница Нови Сад

На годишњој скупштини Српског хемијског друштва, Подружнице Нови Сад, одржаној 25. децембра 1976. године, изабран је Управни одбор и Надзорни одбор. Подружнице у Новом Саду који је 2. II 1977. године одржао конституциони састанак. За председника Подружнице СХД у Новом Саду поново је изабран др Миодраг Богосављевић, ред. проф. Технолошког факултета у Новом Саду. За подпредседника Подружнице су

изабрани Др Борислав Томић, Рафинерија нафте Нови Сад, Др Ferenc Gáál, асистент ПМФ у Новом Саду и Др Ружа Халаши ванр. проф. ПМФ у Новом Саду. За секретара су изабрани Др Мирјана Војиновић, доцент ПМФ у Новом Саду и Мр Valéria Sörös, асистент ПМФ у Новом Саду. За благајника је изабрана Љиљана Вишњић, професор Технолошког школског центра у Врбасу. У Надзорни одбор изабрани су др Мирослав Турчић, ванр. проф. Технолошког факултета у Новом Саду, дипл. хем. Љиљана Јовановић, асистент ПМФ у Новом Саду и један делегат из Кикинде, који је остављен Секцији да га накнадно одреди.

Током овог извештајног периода Управни одбор Подружнице је одржао две седнице и једну седницу у проширеном саставу, Председништво у проширеном саставу седам састанака и Комисија за израду Преднацрта новог Статута Хемијског друштва Војводине три радна састанка.

У току овог периода чланови Подружнице и Управни одбор у сарадњи са Комисијом за израду Статута Хемијског друштва Војводине у који су били бирани и делегати Управног одбора Подружнице СХД из Зрењанина, дискутовали су и активно радили на усавршавању новог Статута Хемијског друштва Војводине сходно Уставу САП Војводине. Пречишћени текст Преднацрта Статута Хемијског друштва Војводине достављен је свим члановима Друштва, а такође су послате и примедбе и допуне које су проистекле као резултат јавне дискусије међу чланством, као и на основу консултација обављених у ПК ССРНС за Војводину. Примедбе и допуне Преднацрта Статута, као и сам Статут послати су и члановима Управе Српског хемијског друштва Подружнице у Зрењанину.

На иницијативу Извршног комитета ПК СК Војводине, полазећи од закључака X састанка ПК СКВ који је расправљао о улози СКВ у борби за развој и самоуправно организовање агроиндустријског комплекса, као и сарадњи са Комитетом за енергетику и сировине, у оквиру Подружнице Српског хемијског друштва, одржана је проширена седница Управног одбора Подружнице с једним бројем стручњака који су у могућности да пруже допринос конкретизацији и разради Преднацрта Статута, као и развоју хемијске, фармацеутске и друге прерађивачке индустрије на бази сировина из пољопривреде и прехранбене индустрије на територији САП Војводине.

На основу предатих елебората од стране формираних група на проширеној седници Управног одбора Подружнице СХД у сарадњи са Комитетом за енергетику и сировине израдила је информацију „*Могућности хемијско-технолошке прераде природних производа у САП Војводини*“.

За израду ове Информације Подружница Нови Сад Српског хемијског друштва је уложила велике напоре да ангажује најреномираније стручњаке из области хемијско-технолошке прераде природних сировина од важности за САП Војводину.

Српско хемијско друштво, Подружница Нови Сад је организацијом израде поменуте Информације дала одговарајући допринос привредном развоју Војводине и стручну подршку и помоћ иницијативама Комитета за енергетику и сировине, при чему треба истаћи да и даље треба подржавати овакве форме рада стручних организација. Истовремено се мора констатовати да чланови Управног одбора, па и чланство у будуће морају бити потпуније и правремено информисани о оваквим акцијама и материјалима.

На позив на сарадњу Редакције Енциклопедије Југославије за САП Војводину око састављања алфабетара за ново издање Енциклопедије Југославије, Управни одбор СХД дао је предлог да се у Енциклопедију Југославије са подручја Војводине унесу имена заслужних људи са поља Хемије као и предлог за уношење нових појмова из области хемије који су од посебног значаја за Војводину.

У току месеца априла Подружница Нови Сад у сарадњи са „Агровојводина“ — ООУР „Унигент“, „Експорт-импорт“ као генералним заступником фирме „МОМ“ из Мађарске, организовала је Симпозијум са предавањима и демонстрацијама апарата фирме „МОМ“.

27. април 1977. године

Др Sándor Sipos, Институт за колоидну хемију, Сегедин: „Истраживање макромолекула и других колоида са ултрацентрифугом“.

Др Sándor Sipos: „Практична ирмена истраживања која су вршена на Институту за Колоидну хемију у Сегедину“

Др Gyula Lukács, „МОМ“ Мађарска:

„Примена савремених инструмената за мерење боја у индустрији са практичним примерима“

Дипл. инж. Erzsébet Vagy и стручна екипа фирме „МОМ”: „Практично и филмско представљање конструкторских облика, начина и области примене најновијих решења производа „МОМ-а”.

Наши најмлађи чланови и ове су године (од 16—18. XII) организовали VI Југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем, на коме су поред Југословенских студената своје радове излагали и гости из Мађарске, НДР, Чехословачке и први пут из Италије. Председник VI Састанка била је Бранка Антић, студент IV године хемије ПМФ из Новог Сада која је исту дужност обављала и прошле године. Састанак је отворен интересантним пленарним предавањем о хемијској структури и дејству лекова које је одржала проф. др Зорка Благојевић, ред. проф. Фармацеутског факултета у Београду и генерални секретар Фармацеутских друштва Југославије, чиме су организатори желили да приближе ширем аудиторијуму још једну од значајних области хемије. Иако по броју учесника једнак са претходним (56 радова, од тога 12 из иностранства), овогодишњи састанак је показао сву разноврсност проблематике у чије се решавање млади истраживачи могу активно и са успехом да укључе, те је обзиром на шестогодишњу традицију за Округлим столом предложено је да се размотри да се назив састанка промени у конгрес. На овогодишњем Састанку је примећен пораст квалитета радова југословенских студената. Истовремено је договорено да се наредни VII Југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем одржати од 15—17. децембра 1978 године у Новом Саду. За председника изабрана је Јелена Симин, студент хемије ПМФ из Новог Сада.

Морамо нагласити да су организатори овог Састанка били у значајним финансијским тешкоћама два месеца пре његовог одржавања, због тога што су досадашњи редовни финансијери — СИЗ за научни рад Војводине, Универзитет и др. смањили своју помоћ. Ипак, организациони одбор је, захваљујући својој снажљивости и великом ангажовању, као и разумевању које су показале радне организације, у последњи час успео да обезбеди довољна материјална средства да одржавање Састанка буде успешно и без сметњи. Сматрамо да наша Подружница у сарадњи са Српским хемијским друштвом, као и друге научно-стручне организације из земље, треба да и даље како финансијски, тако и на други начин, пружају подршку овој заиста лепој и корисној активности научног и стручног подмлатка у нас.

У сарадњи са туристичком организацијом „Компас” из Новог Сада Подружница организује за своје чланове посету Међународној изложби хемије са Конгресом у Паризу од 5—11. децембра 1977. године и V Међународном конгресу хемије и технологије хране у Киото (Јапан) од 12—27. IX 1978. године.

Поред редовних састанака, делатност наше Подружнице темелила се и на договореним програмима организовања предавања из подручја научне и стручне проблематике интересантне за нашу средину, као и од тема образованог садржаја.

У току 1977. године одржано је 8 пленарних предавања:

1. дипл. инж. Здравко Рамљак, и проф. др Александар Шолц, Институт грађевинарства Хрватске, Свеучилишта у Загребу: „Сейзација и идентификација парафина из бишумена”

2. Др. инф. Слободан Кончар-Ђурђевић, проф. Технолошко-металуршког факултета у Београду: „Проучавање распростирања загађивача кроз урбане средине на моделима” (Секција за хемијско инжењерство)

3. Др. инф. Јан Кореску, Институт хигијене и епидемиологије, Праг, ЧССР: „Експерименталне методе у ирејаривној фојохемији”

4. Др. John M. Hunt, Woods Hole Oceanographic Institution, USA: „Геохемија у истраживању лежишта нафте”

5. Проф. др Октав Левенспил, Универзитет у Орегону, САД: „Систем високошколског образовања и начин финансирања научно-истраживачког рада у Сједињеним Америчким Државама” (Секција за хемијско инжењерство)

6. Др Димитрије Хаџијев, проф. Универзитета Алберта, Едмонтон, Алберта, Канада: „Наша истраживања у области хемије природних производа”

7. Др Владимир Хлавачек, Технички институт у Прагу, ЧССР: „Текућа научна активност групе за реакционо хемијско инжењерство и пројектовање комплексних система уз примену рачунара”

8. Prof. Dr Rüdiger Stalz, генерални секретар Универзитета Мартин Лутер у Халеу, НДР: „Хемијска теорија од иочешка до Кекулеа” (Секција за наставу)

9. Мр Лука Бјелица, Институт за хемију ПМФ, Нови Сад: „*Електрохемијско ионашање различитих електрода од сјајног уљанка*”
Остале активности нашег чланства су се одвијале по секцијама.

Извештај секције за хемију и технологију хране Српског хемијског друштва

Управа Секције за хемију и технологију хране СХД у овом мандатном периоду су чинили: др Делимир Шулић, председник, Технолошки факултет, др Мирјана Војиновић, подпредседник, Природно-математички факултет, др Сава Петров, члан Управе, Технолошки факултет, Јован Михаиловић, секретар, Технолошки факултет, Љубо Врачар, секретар, Југословенски институт за прехранбену индустрију.

У извештајном периоду одржано је свега једно предавање са темом:

Проф. др Светомир Рахелић, Технолошки факултет Нови Сад: „*О производњи и квалитету свињског меса под утицајем научних и стурчних допшћина у Данској и Холандији*”.

Овом предавању присуствовало је преко 45 случалата са доста представника из индустрије, па се развила веома жива дискусија нарочито о могућностима трансфера знања у пракси.

За крај децембра Секција је испланирала и одржавање предавања под насловом „*Квалитет и ерса масли у савременој исхрани*” које ће одржати Др Бисерка Оштрић-Матијашевић, проф. Технолошког факултета, Нови Сад.

Секција према евиденцији броји 41 члана.

Са радом Секције не можемо бити задовољни што је последица темелних промена у реорганизацији Технолошког факултета у Новом Саду и низа проблема који су се у вези са тим јављали.

Секције Подружнице Нови Сад

Секција за хемијско инжењерство

Председник Секције СХД Подружнице Нови Сад: Др Александар Томић

Секретар Секције: Мр Рајомир Пауновић

Рад Секције у протеклој години карактерише активност на даљем омасовљењу чланства као и на интензивирању рада Секције кроз састанке у оквиру којих су реализована стручна предавања и дискусије о актуелним проблемима хемијског инжењерства.

У току 1977. год. Секција је организовала следећа предавања:

1. Др Назим Мусеиб Хусеинов, Институт за петрохемијске процесе Академије наука Азербејџан, Баку, СССР: „*Моделирање и експлоатација лабораторијских и опшћних подопшћина на комерцијалне услове*” (12. јануар 1977., Технолошки факултет, Нови Сад)

2. Др Назим Мусеиб Хусеинов, „*Пушћев развоја метода примене научних резултата у индустрији*”

3. Dr Prasad T. S. R. Rao, Indian Petrochemical Corporation, Ltd., Барода, Индија: „*Петрохемијска индустрија у Индији*” (14. јуни 1977., Технолошки факултет, Нови Сад)

4. Др Владимир Хлывачек: „*Организација научно-испшћивачког рада у СССР*”.
Секција је била организатор шест успешних пленарних предавања. Радом Секције у протеклој години можемо бити веома задовољни јер оваква активност представља добру основу за даљи развој акција Секције. Секција је успешно радила и на омасовљењу чланства и продубљивању сарадње са организацијама удруженог рада хемијске индустрије.

Биохемијска Секција

Рад Секције у овом периоду базирао се углавном на разматрању и решавању проблема везаних за развој Биохемије као научна дисциплина у Војводини. У том циљу је покренута акција оснивања последипломских студија — биохемијског смера на ПМФ у Новом Саду која је у завршној фази. Биохемијска Секција се такође ангажовала у акцији да се дипломираном хемичару омогући предавање Биохемије у средњим школама усмереног образовања — медицинске струке.

Секција сматра да о овом питању треба заузети став и на нашој Годишњој скупшћини.

Два састанка Секције била су посвећена дискусији о укључивању биохемичара у Савез биохемијских друштва Југославије. Констатовано је да се Биохемијска секција не може директно укључити у рад Савеза, јер овакву могућност не дозвољава Статут Савеза. Биохемијска секција је под називом „Биохемијско друштво Војводине” у оснивању делегирала своје чланове у Извршни одбор Савеза биохемијских друштва Југославије и у Скупшћини Савеза. Затим је на састанку Секције донета одлука о оснивању Биохемијског друштва Војводине, када је и предложено руководство. Међутим, до данас ово друштво није основано.

У току протекле године одржано је само једно предавање од стране Dr Jacques Henri Lemius из Упсале под називом: „*Гел-филтрациона хроматографија*”. Друга предавања нису одржана због слабе материјално-финансијске ситуације Секције.

Разматрана је могућност сарадње наше Секције са Биохемијском секцијом Мађарског хемијског друштва у Сегедину и након анкетирања чланства се предлаже да се ова сарадња реализује у идућој години.

Секција је одржала укупно 5 састанака.

Председник: Др *Ола Гашић*, Потпредседник: Др *Милан Сићануловић*, Секретар: дипл. инж. *Роса Тодоровић*.

Наставна Секција

Председник: дипл. инж. *Анђелка Вукајловић*

Активности Наставне секције у 1977. години биле су усмеравање, као и претходне године новим наставним плановима и програмима у васпитању и образовању у САПВ.

У овој школској години стартовала је прва година позивно-усмереног образовања и велики број наставника је било ангажовано на реализацији нових програма.

Активност Секције су делимично реализоване предвиђеним планом. У овој години је одржано једно секцијско и једно пленарно предавање Prof. Dr M. J. Frazer, експерт Unesco-a, из Енглеске, Норич, под насловом: „*Кооперација индустрије са школама и универзитетима*“. У наредној години би се наставилл са предавањима из области педагошких истраживања у настави хемије.

Чланови Наставне секције нашег Друштва активно су учествовали и у стручном активу хемијског центра „Војводине“ у Новом Саду. Треба напоменути да чланови Наставне секције нису благовремено реаговали на актуелна питања као нпр. учбеници по новом наставном плану за средње усмерено образовање.

Секција у Суботици

Председник: *Dr Albert Zolnay*, Секретар: *Szöke Zsolt*.

Активност Секције у Суботици у овом извештајном периоду испољила се углавном кроз рад секције наставника и професора хемије и то на пољу припремања ученика за такмичење из области покрета „Наука младима“, како на општинском тако и на нивоу Покрајине па и Југославије. У том циљу су имали састанке у активу, где је учествовало око 30-так наставника и професора хемије и физике. После одржаног такмичења на нивоу општине извршена је анализа рада, а и успеха на општинском такмичењу и зацртани су задаци ментора за припремање такмичара на нивоу Покрајине, који је одржан у мају. После покрајинског такмичења секција је поновно анализирала рад и резултате и ученике који су ушли у книце покрајине за југословенску смотру те је утврђен задатак ментора као и више педагошке школе односно истуреног одељења Природно-математичког факултета у Суботици.

Оваква активност је обезбедила нову садржину и већи квалитет рада, како код такмичара основних школа тако и код ученика Опште средње школе.

Чланови секције у Суботици су активни креатори тестова из области за хемију на општинском нивоу па су и чланови жирија на нивоу општина Суботица, Кањиже, Бечеја па и на нивоу Покрајине. Одржан је један заједнички састанак професора средњих и виших школа за хемију-физику са циљем да се изврше анализе садржаја програма и да се утврди могућност за усклађивање садржаја хемије, физике и математике на основу корелације садржаја.

Делегирани чланови су редовно учествовали у раду Управе Подружнице СХД у Новом Саду и одазвали се позивима за предавања која су организована у Новом Саду. Велику активност су показали чланови Секције при изради Нацрта Статута Хемијског друштва Војводине. Треба међутим напоменути да чланови Секције у Суботици у протеклом периоду нису показали очекиване активности. Рад Секције се искључиво огледао у раду чланова Секције у стручним активима наставника и професора хемије као и у покрету „Наука младима“.

Секција у Кикинди

Председник: *Стеван Крсићоновић*

У току 1977. године Секција у Кикинди је остварила следеће акције:

Одржано је једно предавање и то:

Др Миодраг Богосављевић, проф. Технолошког факултета у Новом Саду: „*Принцип математичког моделовања хемијских процеса*“.

Предавање је било успешно и изазвало је велико интересовање. За крај 1977. године планирано је и предавање Др Михајла Јановића, проф. Технолошко-металуршког факултета у Београду из области новијих сазнања о макромолекулима и утицима из САД.

Са регионалном привредном комором из Зрењанина и СХД Подружницом у Зрењанину организована је стручна екскурзија у СР Словенији од 23—29. јануара 1977. године.

У екскурзији је учествовало 34 члана СХД, од којих 20 учесника из Подружнице Зрењанин и 14 учесника Секције из Кикинде. У току екскурзије посећено је шест организација удруженог рада и то: Горње из Велења, Железарна из Равна на Корушком, Фабрика уља и ваљаница алуминијума IMPAL из Словенске Бистрице, Фабрика уља из Домжале, и Колинска Товарна Хранил из Љубљане. У поменутиим организацијама удруженог рада омогућено је да се учесници екскурзије упознају са организацијом рада, технолошким процесом и колегама стручњацима, што се сматра врло значајним јер доприноси зближавању и пристијој колегијалној сарадњи. Екскурзија је дала очекиване резултате и настојаћемо да у оквиру својих могућности негујемо овај вид активности Друштва. У 1977. години је остварена врло успешна сарадња са члановима СХД Подружница у Зрењанину.

Део активности Секције, као и претходних година био је усмерен у правцу побољшања и повећавања интереса за хемијско-технолошке науке код ученика средњих школа, као и укључивање у друштвено-професионалне токове.

Секција у Кикинди у наредном периоду ће још активније радити на омасовљењу и окупљању што већег броја активних чланова, интензивније деловати у области оспособљавања и оријентације средњошколске омладине за изучавање и студирање хемијских наука и на тај начин остварити још шири друштвени значај.

На основу датих извештаја сматрамо да и у овој години можемо бити задовољнији са активностима наших чланова, нарочито ако се има на уму материјално стање Подружнице.

У току ове године обавештавали смо своје чланове о одржавању пленарних и секцијских предавања као и о осталим активностима и путем дневне штампе.

На основу делнично ревидираног списка чланства, Подружница тренутно броји 402 члана у Новом Саду, 45 чланова у Кикинди и 29 чланова у Суботици.

Током ове године у Подружници је примљено 34 нова члана. На крају напомињемо да постоји већи број чланова који већ више година нису подмирили своје основне обавезе према Друштву, па је потребно применити статутарне одредбе у смислу брисања из евиденције чланства СХД Подружнице Нови Сад.

Финансијско стање Подружнице је незадовољавајуће и у том смислу у наредном периоду морамо тражити нова решења.

Подружница Зрењанин

Током 1977. године, Управни одбор одржао је шест састанака, на којима је расправљао о раду и текућој проблематици. Подељена су појединачна задужења члановима Управе, за поједине области и активности (екскурзије, предавања, чланарина, библиотека, пропаганда, итд.). Током године од важнијих питања била је расправа о нацрту Статута Хемијског друштва Војводине. Подружници у Новом Саду послали смо писмене примедбе и предлоге у циљу побољшања текста предложеног нацрта Статута. Према последњем обавештењу оснивачка Скупштина Хемијског друштва Војводине, одржаће се 23. децембра 1977. године.

У протеклом периоду организоване су две екскурзије:

1. Стручна екскурзија у Словенију, са посетом Жељезарне Равне, Оларна Словенска Бистрица, Оларна Домжале, Горње-Велење, Колинска-Љубљана, „Нипол“ Словенска Бистрица.
2. Екскурзија у Суботицу, са посетом „Пионир-у“.

За чланове Подружнице организована су и следећа предавања:

1. Др инж. Душан Вучурић: „Последњиломске ситуације у свету и код нас“.
2. Др инж. Жарко Врбашиќ: „Хидрогеновање масних киселина“.
3. Дипл. инж. Эрне Шван: „Добијање сићовног квасца из сунџокрејтове љуске“.

Број чланова друштва закључно са даном подношења извештаја износи 320 чланова. Сакупљање чланарине иде ове године нешто теже него претходне, али се надамо да ће до годишње скупштине бити сакупљена од свих чланова.

Годишња скупштина одржана је 27. XII 1977 године. На њој је извршена трансформација подружнице у Подружницу Хемијског друштва Војводине, прихваћен текст Статута ХДВ и извршен избор делегата за органе Хемијског друштва Војводине и органа Српског хемијског друштва. За председника подружнице поново је изабран дипл. инж. *Сиван Јеројићевић*.

Подружница Ниш

Рад подружнице у протеклој години не може се окарактерисати као успешан, јер већину донетих закључака на прошлогодишњој Скупштини нисмо остварили. Активност која је требало да се одвија путем једномесечних састанака и организовања предавања није остварена. Изабрани дан за састајање — среда — због спортских утакмица нисмо био нај-

погоднији, те је после два неуспешна састанка измењен али ни то није променило ситуацију. Наиме, инертност и дуго несастајање у 1975. и 1976. години утицало је на наше окупљање у првој половини ове године. У овом периоду одржан је само један састанак са изузетно малим бројем чланова.

Започета је затим акција омасовљавања чланства, која је нарочито остварена у другој половини године. Прикупљане су приступнице од преко 30 чланова и сачињен је списак са потребним подацима за компјутерско евидентирање свих чланова Српског хемијског друштва. Од 25 чланова евидентираних на прошлој Скупштини број је увећан скоро двоструко данас имамо преко 45 чланова. Од тога један број чланова није још измирио чланарину а десетак чланова платило је чланарину СХД у Београду. У току је пријављивање попуњавање приступница од колеге и колегиница који су тек ступили у радни однос.

Предавања која су раније нуђена од стране предавача из Београда нису остварена због измењене ситуације или немогућности утврђивања погодних термина одржавања.

Од планираних предавања у новембру и децембру, једно смо реализовали пре ове Скупштине, а друго смо одложили за прву половину јануара идуће године.

Остварено предавање било је на тему: „Примена електричноставне резонантне спектрометрије у неорганској хемији“. Предавач је био др Павле Премовић, доцент са Филозофског факултета у Нишу.

Сматрамо да је у будуће неопходно да се припреми предлог програма рада и изнесе пред Скупштину на разматрање, како би се одредиле главне смернице активности, а затим је на Управном одбору да га реализује. Јануар месец, када је Саветовање и Годишња скупштина СХД, био би месец када би се коначно и реално утврдио Програм рада и као такав достави сваком члану Подружнице.

Досадашњи Управни одбор састао се више пута али најчешће у некомплетном саставу и управо се ангажовао на превазилажењу постојеће ситуације.

Активност чланова Подружнице и Управног одбора огледала се и у раду Организационог одбора VII Југословенског саветовања из опште и примењене спектроскопије, које ће се идуће године Септембра месеца оджати у Нишу. Одбор је досад одржао три састанка и припреме углавном теку по плану.

Учешће нашег представника на састанцима Управног одбора СХД у Београду било је редовно, а одржана су два састанка у овој години. На Годишњој скупштини одржаној 14. XII 1977 за председника подружнице поново је изабран дипл. хем. *Живојин Миљковић*.

Подружница Лесковац

Подружница СХД у Лесковцу радила је врло успешно. Одржано је више састанака са 6 пленарних предавања.

У фебруару је одржан један састанак где је вођена дискусија о Нацрту плана и програма хемије у првој фази усмереног образовања. Састанак је одржан у сарадњи с Заводом за унапређивање васпитања и образовања.

Пленарна предавања држали су активни чланови Управног одбора са следећим темама:

1. Др Живорад Чековић, доцент ПМФ у Београду: „Органски реакциони интермедијери“
2. Др Јован Вучетић, доцент ПМФ у Београду: „Микроорганизми у служби хемијске индустрије“
3. Др Вилим Вајганд, проф. ПМФ у Београду: „Нове тенденције у настави средњешколске хемије“
4. Славољуб Ђукић, педаг. саветник из Краљева: „Идејносћ у настави хемије“
5. Славољуб Ђукић, педаг. саветник из Краљева: „Дијалектичко-материјалистички аспекти у хемији“
6. Ђурђица Вајганд, виши педаг. саветник у Републичком заводу за унапређење васпитања и образовања: „Како обрађивати јонску и ковалентну везу у I разреду усмереног образовања“.

У децембру је одржан један састанак с професорима који предају хемију у средњим школама. Дискусија је вођена на тему: „Неки проблеми у настави хемије у I разреду смереног образовања.“

Годишња скупштина подружнице одржана је 7. децембра 1977. године када је констатовано да је рад подружнице у овој години био добар. Донесен је програм рада за 1978. годину и изабрана нова управа која се одмах конституисала и за председника је поново изабран *Жарко Бјелешић*, проф. Медицинске школе. За секретара подружнице изабрана је *Невенка Симоновић*, а за благајника *Светлолик Косић*.

Подружница Бор

Рад Подружнице СХД — Бор кретао се у оквирима глобалног плана активности постављеног на годишњој скупштини 12. I 1977 год. а прецизније разрађеног од стране Управног одбора Подружнице у погледу динамике и конкретних задужења. По том плану требало је:

1. Наставити са праксом организовања предавања ангажовањем емментних стручњака како са стране тако и из Бора.
2. Преко делегата члана Управног одбора СХД наставити са одржавањем веза са овим одбором ради реализације статутарних одредаб Друштва.
3. Започети иницијативу оснивања подружнице (секције) у Прахову и Неготину реализовати.
4. Активнијим деловањем међу младима у средњим школама и Факултетима омасовити Подружницу пријемом нових чланова.
5. Приступити организовањем прикупљању чланарине изналажењу могућности за привлачење већих финансијских прихода као материјалног предуслова успешнијег рада Подружнице.
6. Размотрити могућност организовања стручних екскурзија.

Од наведеног плана урађено је следеће:

- Одржане су следећа пленарна предавања
 1. Предавања поводом 120-годишњице рођења Николе Тесле са пригодном изложбом;
 2. „Нови пирометалуршки поступак добијања бакра фирме Mitsubishi, Јапан“;
 3. „Истраживање могућности коришћења железоносних сировина РТБ-а Бор за производњу гвожђа и челика“;
 4. „Биогенски као средства за директну екстракцију бакра из руде“;
 5. „Нови електрохемијски реактори са тродимензионалним електродама“.
- Дописи за материјалном помоћи упућени су Факултету и Институту. Од Института је добијен позитиван одговор, а став Факултета још увек је неизвесан, али се верује да ће се додатним ангажовањем и тај захтев позитивно решити. Имајући разумевања за тешку материјалну ситуацију у којој се РТР нашло ове године, њему није ни упућиван захтев.
- Увођењем по први пут чланских карти, успешно је обављено прикупљање чланарине и евидентирања чланова.
- Седницама Централног управног одбора у Београду редовно се присуствовало, а такође је коришћена њихова помоћ у организовању предавања и покушају отварања жиро рачуна. Што се тиче жиро-рачуна, за његово отварање потребно је ову скупштину прогласити оснивачком па се са записником и статутом регистровати код овдашњег СУП-а. На основу потврде СУП-а о регистрацији подружнице, покренути акцију за отварање жиро-рачуна код СДК. У том смислу потребно је изгласити предлог о проглашењу ове скупштине оснивачком. На овај начин Подружница постаје самостални огранак СХД који даљује у Бору.

На основу изнетог може се закључити следеће:

1. Од планираних активности највише се урадило на организовању предавања (75%-но остварење), прикупљању чланарине и евидентирању чланства (100%-но остварење) као и јачању материјалне базе подружнице (50%-но остварење) у односу на план.
2. У целини узев, може се рећи да је план активности у овој години реализован са око 50%-ним остварењем што се не може прихватити као задовољавајуће.

Разлог за такво стање лежи прво у слабој ангажованости чланова Управног одбора. Наиме, од седам чланова Управног одбора два нису присуствовала ни једном састанку Управног одбора два нису присуствовала није једном састанку Управног одбора, два су присуствовала по једном састанку, а један половини састанака. Произилази да је рад на организовању реализације усвојеног плана падао на терет тројице чланова Управног одбора Подружнице. Анализе су показале да је разлог за слабо ангажовање чланова Управног одбора био у њиховој објективној спречености због преоптерећености примарним пословима. О овоме би требало водити рачуна при избору новог Управног и Надзорног одбора Подружнице. Мора се указати и на слабо функционисање система (ако га је уопште и било) за информисање о манифестацијама Подружнице. Стоји Задатак да се убудуће на овом више уради. На годишњој скупштини одржаној 14. XII 1977. године за председника подружнице поново је изабран *Звојко Сјанковић*.

Подружница Врање

У протеклој календарској години Управа подружнице СХД у Врању борила се са истим тешкоћама као и минулих година, са већим или мањим успехом а и сматра да је задатак постављен СХД и његовим подружницама са успехом обављен. Чланови подружнице се на предавањима која се организују уз свестрану помоћ друштва упознају са новостима

и проблемима у хемијској науци и настави што им донекле омогућује макар и минималан контакт са науком којој су се посветили.

И ове године су због немогућности да се чешће окупе чланови подружнице, одржана само два састанка чланова подружнице и то: 22. априла 1977. године када је проф. др Ђорђе Димитријевић са Технолошко-металуршког факултета у Београду одржао предавање на тему: „Хемијске формуле једињења са делокализованим двосируким везама“. Предавању је присуствовало тридесет и два члана подружнице. Други је састанак одржан 15. децембра и на њему су одржана два предавања и то: „Нове интенције у програму хемије у првом ступњу усмереног образовања“, предавач Ђурђица Вајганд, саветник у Републичком ШПЗ-у и „Савремени приступи у обради наставног градива у настави хемије у VII и VIII разреду основне школе“, предавач Чедомир Бурић, саветник за хемију у Просветно-педагошком заводу у Београду. Предавањима је присуствовало тридесет чланова подружнице.

По одржаним предавањима одржана је и годишња скупштина на којој је извешта о раду поднео председник подружнице Ж. Аврамовић, напомињући да су и ове године проблеми и тешкоће остале исте а самим тим и борба коју води Управа подружнице залагала да се одржи више састанака то ни ове године није остварено због немогућности предавача да дођу у наш град који је прилично удаљен од Београда.

Председник подружнице је поднео и финансијски извештај из кога се види да је ове године финансијско пословање било нешто повољније јер је приличан број чланова подружнице уплатили своју дуговану чланарину и за 1975. и за 1976. годину.

Скупштина је усвојила оба поднета извештаја и дала разрешницу старој управи али је иста замољена да и наредне године води чланове подружнице и организује рад са њима. Дужност председника подружнице и ове је године поверена досадашњем председнику *Живадину Аврамовићу*, професору Педагошке академије у Врању. Чланови Управног одбора су: Варвара Стајић, Радован Ивановић, Владимир Иванов, Владимир Томов и Обрад Шкорић а Надзорног одбора: Доца Велинова, Слободан Димитријевић и Милан Василев.

Подружница Краљево

Подружница Српског хемијског друштва у Краљеву има на евиденцији 54 члана. Ове године примљено је 11 нових чланова, и то су професори хемије у Заједничкој основи средњег усмереног образовања и васпитања. У току 1977. године Наставна секција Подружнице је активно радила. Одржано је укупно 4 састанка, а реализовано је 7 тема стручно-методичког карактера. Од овог броја 6 тема је држано за наставно особље I фазе средњег усмереног образовања и то:

1. „Основни хемијски закони“, предавач др В. Вајганд,
2. „Синтеза амина (стручно-методички приступ)“, предавач Славољуб Ђукић,
3. „Једињења са јонском везом“, предавач Ђурђица Вајганд,
4. „Једињења са ковалентном везом“, предавач Ђурђица Вајганд,
5. „Хемијска кинетика“, предавач В. Вајганд,
6. „Примена закона дијалектике у новом програму хемије за I разред Заједничке основе“, предавач Славољуб Ђукић.

За наставнике основних школа и професоре хемије одржано је предавање „Савремено значење и развој периодног система елемената“ (предавач Славољуб Ђукић), анализирани су резултати текстовског испитивања предзнања ученика у I разреду Заједничке основе, разматране су пропозиције и програми за такмичења у оквиру Покрета „Наука младима“ и друга питања.

На свим настанцима Наставне секције присуствовало је више од 90% чланова Секције. Реализацију стручно-методичких тема финансирао је Просветно-педагошки завод у Краљеву, јер је разматрана проблематика од интереса за наставу хемије. Као ни у прошлој години, тако ни за ову годину немамо податке о раду Ватросталне секције у „Магнокрому“ која припада овој Подружници. На Годишњој скупштини Подружнице, која је одржана 10. децембра ове године није био нико присутан из „Магнокрома“.

За председника је поново изабран *Славољуб Ђукић*.
Раг секција Српској хемијској друштва

Од 15 секција Друштва, 9 је поднело извештаје о свом раду у 1977. години. Недостају извештаји за следеће секције: за целулозу и хартију, за угаљ, нафту и петрохемију, за радио-хемију за органску хемију. Активност секције за хемију и технологију хране приказана је у оквиру извештаја о раду новосадске подружнице.

Наставна секција

У току године, у оквиру Наставне секције, одржано је пет предавања:

1. „Обрада основних хемијских закона исцртавањем *ирисцртавањем*“, предавач др Вилим Вајганд;
2. „*Сиркијур ајома*“, предавач Славолуб Букић;
3. „*Једињења са јонском и ковалентном везом*“, предавач Ђурђица Вајганд;
4. „*Дијалектички закони у настани хемије*“, предавач Славолуб Букић;
5. „*Међународни систем мерних јединица*“, предавач Ђурђица Вајганд.

На састанку који је заказан за 13. XII наставници ће бити информисани о резултатима постигнутим на тестирању ученика почетком ове школске године (улазни тест). Поред тога утврдиће се избор садржаја (из програма I фазе) који представљају неопходан минимум за прелазну оцену.

Чланови секције приказана су и четири филма: 1. „Гасови и како се они једине“; 2. „Хемијске породице“; 3. „Јонизациона енергија“ и 4. „Хемијска веза“.

Потребно је истаћи да је ове године, за разлику од претходних, присуствовао велики број наставника. У просеку 50. На једном састанку присуствовало је преко 100 чланова. Ово показује да су наставници врло заинтересовани за проблеме везане за наставу. Садржај рада на наредним састанцима односиће се на разрешавање проблема везаних за наставу хемије у II разреду I фазе средњег усмереног образовања.

Председник секције је *Ђурђица Вајганд*, саветник у Републичком Заводу за унапређење васпитања и образовања у Београду.

Секција за керамику

У току извештајног периода, тј. у току 1977. године одржани су следећи стручни састанци:

I. *Савештовање о исцртавањем активностима из области керамике у Југославији*, у организацији Комисије за керамику Уније хемијских друштава Југославије, Секције за керамику СХД и Лабораторије за материјале Института за нуклеарне науке „Борис Кидрич“ у Винчи, 17. и 18. марта 1977. године у Винчи. У оквиру Саветовања поднета су 22 реферата. Присуствовало је више од 70 чланова Секције из свих крајева земље. По завршеном Саветовању одржана је панел-дискусија на тему „*Перспективе и могућности развоја и производње керамике у СФРЈ*“.

II. 14. марта 1977. године на Технолошко-металуршког факултету, као гост Секције за керамику СХД др. J. Navrda, Vysoká škola chemickotechnologická, Праг, СССР, одржао је предавање са темом „*Методика одређивања оптималног режима безбедног сушења керамичког полуфабриката*“, коме је присуствовало око 20 чланова Секције.

III. *Семинар о технологији производње стакла*, у организацији Југословенске комисије за стакло, Секције за керамику СХД и Фабрике лабораторијског стакла „Борис Кидрич“ Пула 9—11. маја у Пули.

Предавач на семинару био је др. N. Kreidl, University of Missouri, Рола, САД, који је одржао следећа предавања:

1. „*Особине стакла и утицај његових компоненти на особине, са посебним освртом на услове примене*“;
2. „*Савремена достигнућа у процесу шљења стакла*“ и 3. „*Развој и перспективе стакла*“.

Учесници су посетили фабрику лабораторијског стакла „Борис Кидрич“ у Пули. у раду семинара учествовало је око 50 чланова секције и стручњака из праксе.

IV. *Стручни састанак Секције за керамику СХД* из области фундаменталних истраживања у керамици, одржан 24. јуна 1977. у САНУ, Београд, коме је присуствовало 28 чланова Секција. На састанку су поднети следећи реферати:

1. „*Исцртавања термофизичких особина керамичких материјала*“, К. Маглић и З. Живковић, Институт за неуклеарне науке „Борис Кидрич“ Винча.
2. „*Електричне и електрохемијске особине синтетичких зеолиита*“, М. Шушић, Н. Петрановић и Б. Миочиновић, Институт за физичку хемију ПМФ и ИХТМ-ООУР Институт за општу и физ. хемију. — Београд.
3. „*Исцртавање у систему Vi_2O_3-CaO* “, А. Рожај-Бравар и М. Тронтеј, Институт „Јожеф Стефан“ Љубљана.

4. „Сектор рефлексије Германијум-биселенида у далеком инфрацрвеном делу спектра”, З. В. Поповић, П. М. Николић и П. Михајловић, Институт за физику и Електротехнички факултет Београд.
5. „Анизотропија линеарној скуљњања при процесу ситњеревања” М. Митко, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич” Винча.
6. „Математичко-физичка анализа дифузионих механизма током процеса ситњеревања”, З. Николић, Електронски факултет, Ниш.
7. „Примена и анализа уобичајених једначина ситњеревања”, Ш. Киш, Институт за нуклеарне „Борис Кидрич” Винча.

V. *Стручни састајак Секције за керамику СХД*, посвећена сировинама за керамичку индустрију, одржан 28. октобра 1977. године у Аранђеловцу, у Вишој технолошкој школи за неметале и грађевинске материјале. Састанку је присуствовало 60 чланова Секције, а поднети су следећи реферат:

1. Ј. Стаменковић, Институт „Борис Кидрич”, Винча: „Савремени методи физичке карактеризације субсидовних брахова”
2. Р. Делари, О. Јањић и В. Ковачевић, Југословенски грађевински центар, Београд и Институт за испитивање грађевинских материјала СРС, Београд: „Основни параметри који дефинишу квалитет илне за примену у индустрији грађевинске керамике”.
3. Ј. Павловић и Д. Извонец, Индустрија електропорцелана, Аранђеловац: „Карактеризација сировина за производњу фице керамике”.
4. М. Закић, М. Соцанац и В. Радовић, Индустрија високоватросталних материјала „Магнохром”, Краљево: „Карактеристике сировинске базе за производњу базних вайтросијалних материјала”.
5. Ј. Бели, „Шамот”, Аранђеловац и М. Максимовић, ИТМС, Београд: „Прејед сировинских материјала за алумосиликатне вайтросијалне производе са посебним освртом на лежистије коалинисаној гранајиа Баре”.

VI. *Стручни састајак Секције за керамику СХД са темом „Електротопљени ватростални материјали у индустрији стакла”*, одржан 23. новембра 1977 на Технолошко-металуршког факултету у Београду. У организацији овог састанка учествовали су и Привредна комора Југославије (Комисија Југословенске индустрије стакла) и Società Refradige S.p.A., Милано, Италија. Састанку је присуствовало 40 чланова секције. Одржана су следећа предавања:

1. Dr. V. Gottardi, Università di Padova: „Структура, карактеристике и развој електроопљених вайтросијалних материјала AZS” и
2. Dr. L. Dorica, Refradige, S.p.A., Милано: „Електроопљени вайтросијални материјал у индустрији стакла”.

На основу изложеног може се дати следећи резиме. У овом години одржали смо једно саветовање југословенског значаја један семинар такође југословенског значаја, три стручна састанка Секције и једно пленарно предавање. Све ове манифестације карактеристичне велики број присутних чланова секције и изузетно живе дискусије. Са задовољством можемо да констатујемо да је и ове године рад наше секције окупио и колеге из других република: Хрватске, Македоније, Словеније и др. Многи од саопштених реферата на састанцима тражени су од стране колега из индустрије, који из било којих разлога нису присуствовали нашим састанцима, али их је тематика реферата интересовала.

Председник секције је *Милушин Јовановић*, професор ТМФ у Београду.

Спектрохемијска секција

У 1977. години су активност и рад Спектрохемијске секције били усмерени на организовање предавања, припремама предстојећег VII Југословенског саветовања „Опште и примењене спектроскопије”, као и решавању неких текућих проблема.

У 1977. години одржано је 5 предавања и то:

1. Небојша Павловић, сарадник Индустрије обојених метала „Буро Салај” Ниш: „Проблем спектрохемијских метода анализе у југословенским сивангардима”;
2. Др Момир Маринковић, виши научни сарадник Института „Борис Кидрич”, Винча: „Примена графитне кивете са константним темпериатуром у атомској айсориционој анализи”;
3. Др Нина Краснобаева, виши научни сарадник Бугарске Академије наука, Софија: „Утицај примеса и ајмосфере на аксијалну расјоделу параметра електричној лука као спектрохемијској извора”;

4. Dr. Karoly Zimmer, професор Универзитета „Lorand Eötvös“, Будимпешта: „Примена индукционе арлонске плазме у емисионој спектроскопији“;

5. Др Павле Премовић, доцент Универзитета у Нишу: „Примена електричноско резонантне спектроскопије у идентификацији гвођа“.

Током 1977. године чланови Спектрохемијске секције узели су активног учешћа у раду више научних међународних скупова и поднели већи број научних саопштења. Чланови Секције су најмасовније били заступљени на XX. Colloquium Spectroscopicum Internationale, одржаном септембра месеца у Прагу, на којем је 12 чланова секције дало 14 научних саопштења и једно пленарно предавање.

Председник Спектрохемијске секције је др *Бошко Павловић*, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

На Годишњој скупштини Секције, одржаној фебруара 1977. године продужен је за следеће две године мандат старој Управи, уз проширење са неколицином нових чланова, и одлучено да се и убудуће Управа секције бира на две године. Договорено је да се и у овој 1977. години настави са напорима за даље побољшање професионалне активности спектрохемичара на подручју СР Србије, настави са започетим организовањем документације о расположивој домаћој и страниј спектрохемијској литератури, стандардима итд., затим да се настави на обради терминологије у области спектрохемије сређивању свих материјала са ранијих домаћих и међународних састанака спектроскопичара, настави са проширењем књижевног фонда Секције.

Од текућих питања која су разматрана и решена током 1977. године вредно је поменути избор проф. др Слободана Ристића и др Димитрија Пешића, као представника Спектрохемијске секције Српског хемијског друштва у Комисију Уније хемијских друштава Југославије. Даље, изабрани су у Комисију за стандарде при спектрохемијској секцији проф. др Слободан Ристић, др Димитрије Пешић и Небојша Павловић, и овлашћени да комуницирају са Југословенским бироом за стандарде по свим питањима која се тичу спектроскопике и спектрохемије. Изабран је иницијативни одбор за VII Југословенско Саветовање о општој и примењеној спектроскопији у који су ушли проф. др Слободан Ристић, проф. др Владимир Вукановић, проф. др Бошко Павловић, др Димитрије Пешић и дипл. инж. Јанез Перман, са задатком да изради смернице организовања поменутог саветовања, и да остави информативни циркулар којим се обавештавају заинтересовани о овом Саветовању. На састанку чланова Спектрохемијске секције и Иницијативног одбора, одржаном јуна месеца, формиран је Организациони одбор VII Југословенског саветовања о општој и примењеној спектроскопији и постављени задаци Организационом одбору. У Организациони одбор Саветовања ушао је већи број чланова Управе Спектрохемијске секције.

Металуршка секција

У протеклој календарској години у оквиру Металуршке секције одвијала се интензивна активност у два смера. Основна активност је била усмерена у правцу организације Југословенског симпозијума о металургији, који се одржава у току јануара месеца 1978 године. Ова активност одвијала се преко рада Организационог и Научног одбора и њихових Комисија. У том смислу у току 1977. године одржана су по два састанка Организационог и Научног одбора. Међутим, одржано је у току године више састанака Комисија и група ужег дела чланства ових Одбора углавном са ТМФ.

Поред ових активности у првој половини ове године одржавани су и редовни састанци Секције и то:

1. У марту месецу саопштен је рад др инж. Радована Љубојевића, проф. ТМФ, Београд под називом: „*Композициони материјали остварени макромлирањем одлика од својих легирајућих елемената*“.
2. У току априла аутори др инж. Б. Стефановић, Институт „Борис Кидрич“, Винча и др инж. Б. Божкић, академик, ТМФ, Београд дали су саопштења: „*Кинетички моделирање стабилности термичког шаложења легирања*“.
3. У мају месецу дипл. инж. Загор Пашлић са Металуршког института — Зеница, саопштио је рад „*Производња висококавалитетног челика високојелектропроводношћу*“.
4. У току јуна месеца др инж. Нада Симовић — Нововић, доцент ТМФ Београд, изнела је саопштење: „*Разлагање аустенитног аустенитног иридуираног високолегираног челика*“.

Састанцима је присуствовало у просеку око 25—30 случајалаца.

Због припреме и организације Југословенског симпозијума о металургији у другој половини ове године нису одржавани редовни састанци секције.

Ради несметаног рада на организацији симпозијума на Годишњој скупштини металуршке секције одржаној 15. XII 1976. године досадашњем председнику др инж. *Боривоју*

Мишковићу и секретару др инж. *Илији Илићу* продужен је мандат и за 1978. годину. Ово је учињено због организације Југословенског симпозијума о металургији, који се као што је познато одржава почетком 1978. године.

Секција за аналитичку хемију

Управа Аналитичке секције Српског хемијског друштва радила је у саставу: председник — др Момир С. Јовановић, професор Технолошко-металуршког факултета и секретар — др. инж. Борислава Вучуровић доцент Технолошко-металуршког факултета.

У протеклом периоду, активност Аналитичке секције и њених чланова испољена је у следећем:

- учешће чланова секције на XX Саветовању Српског хемијског друштва,
- предавањима на Аналитичкој секцији,
- раду семинара „Аналитичка хемија” у Заводу за аналитичку хемију Технолошко-металуршког факултета у Београду.

Као и сваке године извршен број чланова Секције узео је учешће на XX Саветовању Српског хемијског друштва, одржаном јануара 1977. године где је саопштен већи број реферата.

Осим тога, у протеклом периоду одржана су и следећа предавања:

На XLI Састанку Аналитичке секције, одржаном 9. III 1977. године др В. Вајганд, проф. ПМФ, одржао је предавање са темом: „*Електроаналитичка одређивања у неводеним растворима*”.

Предавању је присуствовало 18 чланова секције. После предавања вођена је веома широка дискусија о даљем развоју и перспективама примене електроаналитичких метода за одређивање завршене тачке титрације у неводеним растворима.

На XLII Састанку Аналитичке секције, одржаном 28. XII 1977. године др М. Јаредић, проф. ПМФ, одржао је предавање са темом: „*Одређивање бакра ортанским реакцијама*”.

Састанку је присуствовало 15 чланова секције. После предавања одржана је краћа дискусија.

Активност чланова Аналитичке секције Технолошко-металуршког факултета у Београду испољена је у протеклом периоду и кроз рад семинара „Аналитичка хемија”. На семинару је одржано 9 предавања на којима су изложене актуелне теме из области савремене теоријске и експерименталне аналитичке хемије. У раду семинара, поред чланова Секције учествовали су и студенти.

Годишња скупштина Аналитичке секције СХД одржана је дана 17. I 1978. године у оквиру XXI Саветовања хемичара СРС.

Пошто је прочитан извештај о раду секције у двогодишњем мандатном периоду председника Момира Јовановића и секретара Бориславе Вучуровић, дотадашњој Управи Аналитичке секције дата је разрешница.

Прихваћен је предлог за нове чланове Управе Аналитичке секције друштва, изабери чланови друштва са Фармацеутског факултета у Београду, будући да је идеја да се овако поступи, присутна већ више година.

Изабрани су: За председника др *Милорад Дујанчић*, професор Фармацеутског факултета и за секретара др *Бранислава Ситанковић*, доцент Фармацеутског факултета.

Секција за хемијско инжењерство

Током 1977. године рад Секције за хемијско инжењерство Српског хемијског друштва развијао се у неколико праваца:

А. Активност Секције је и даље великим делом била посвећена разради номенклатуре и уједначавању симбола у хемијском инжењерству. Радна група: С. Кончар — Ђурђевић, А. Тасић и Б. Ђурђевић, која је на Симпозијуму о хемијској номенклатури и терминологији, одржаном 1976. године изнела је предлог основних термина из области феномена преноса количине кретања, масе и топлоте у граничном слоју, објавила је у 1977. години овај материјал у часопису „Хемијска индустрија”.

Поред овога, чланови Секције сарађују на разради термина и номенклатуре из области уређаја за пречишћавање гасова. Рад по овом питању, уско је везан за рад Одбора за научну терминологију САНУ.

Б. Секција је радила на организовању предавања стручњака чија је активност усмерена на хемијско инжењерство:

- 1) Dr Octave Levenspiel (Oregon State University, Corvallis, Department of Chemical Engineering) одржао је маја 1977. године у секцији предавања са темом: „*Ситиње теорије хемијских реакција*”.

- 2) Др Владимир Хлавачек (Department of Chemical Engineering Institute of Chemical Technology, Prague) одржао је 23. септембра 1977. године у Секцији предавање са темом: „*Текућа научна активност групе за хемијско-реакторско инжењерство и пројектовање комплексних система уз примену рачунара*”.
- 3) Организовани су дискуссиони састанци са излагањем:
 - Доц. Д. В. Вуковић (Београд) и доц. В. Валент (Београд): „*Термодинамичка анализа дојунских величина система етанол — 1,4 диоксан*”;
 - Проф. С. Кончар — Бурђевић (Београд): „*Уједињени са IV интернационалног конгреса за чист ваздух у Токију и Џуџа у Иоврајку*”.
- 4) По позиву Подружнице Српског хемијског друштва — Нови Сад, Секција за хемијско инжењерство, проф. С. Кончар — Бурђевић је априла 1977. године одржао у Новом Саду предавање са темом: „*Проучавање распростирања загађивача кроз урбане средине на моделима*”.
- 5) На предавања стручњака из области Заштите животне средине, одржаних у оквиру последипломске наставе, позивани су заинтересовани чланови Српског хемијског друштва.

В. У протеклом периоду, чланови Секције су активно учествовали у раду научних и стручних скупова у земљи и иностранству. Овде посебно треба истаћи активно учешће чланова Секције на следећим научним манифестацијама:

- XX Саветовање хемичара СР Србије, Београд, јануара 1977. године — са 18 реферата;
- IV Интернационални конгрес за чист ваздух, Токио, априла 1977. године — са 1 рефератом;
- Симпозијум о стању, заштити и унапређењу животне и радне средине САП Косово, новембра 1977. године, Приштина — са 1 рефератом;
- Заштита 1977. — Саветовање „Решавање проблема загађења ваздуха у урбаним срединама”, новембар 1977, Београд — 5 реферата.

Г. Чланови Управе Секције су се у својој средини залагали за активно учествовање чланова Секције на XXI Саветовању хемичара СР Србије.

Д. Управе Секције за хемијско инжењерство одржавала је стални контакт са дипломираним инжењерима хемијског инжењерства у циљу сагледавања њихове припремљености за рад у привреди у складно томе усклађивању наставе на Одсеку за хемијско инжењерство потребама привреде.

Ђ. Као и претходних година, током протекле 1977. године Секција за хемијско инжењерство Српског хемијског друштва је неговала сарадњу и активно учествовала у раду научних и стручних друштава наше Републике, посебно САНУ, Друштвом инжењера техничара технолога и хемичара Србије и Комисијом за заштиту животне средине града Београда и Друштвом за заштиту ваздуха СР Србије.

Поједини чланови наше Секције су учествовали у раду стручних комисија и форума, као:

— Одбора за техничку терминологију Одељења техничких наука САНУ, редакције стручних хемијског инжењерских часописа.

Е. Чланови Секције су преко низа пројеката активно радили на решавању проблема везаних за заштиту животне средине, са привредом, ЈНА и РЗНС као партнерима. Тај рад се одвијао у правцу развоја наставе на последипломским студијама на смеру Заштита животне средине Одсека за хемијско инжењерство на Технолошко-металуршког факултету, као и у правцу повезивања и сарадње са различитим телима.

Председник секције је *Слободан Кончар-Бурђевић*, професор ТМФ у Београду.

Електрохемијска секција

У току 1977. године Електрохемијска секција организовала је следећа предавања:

17. јануара 1977. године др Ибро Табаковић, доцент Хемијско-технолошког факултета у Бања Луци: „*Електиродне реакције ортанских молекула*”.

16. новембра 1977. године академик др Александар Деспић, професор Технолошко-металуршког факултета у Београду: „*Проблеми конверзије енергије и фундаментална истраживања у електрохемији*”.

21. децембра 1977. године др Радослав Атанасоски, директор Института за електрохемију ИТХМ из Београда: „*Електрохемијско добијање калијума из раствора калијумхлорида у ипротилкарбонату уз расиварање алуминијума*”.

На предавањима је присуствовало око 30—40 чланова секције. После предавања у Секцији се водила дискусија, у којој је редовно учествовало по 5—6 чланова Секције.

Осим наведених састанака Секције, чланови Електрохемијске секције су масовно учествовали у пуном броју на пленарним предавањима Српског хемијског друштва, када су предавачи били еминентни електрохемичари из иностранства.

Поред наведених састанака електрохемијске секције и пленарних предавања у оквиру Српског хемијског друштва, треба истаћи и активност чланова Електрохемијске секције на појединим електрохемијским скуповима у земљи и иностранству.

У Дубровнику је од 1. до 4. јуна 1977. године одржан V Југословенски симпозијум о електрохемији, у организацији Комисије за електрохемију Уније хемијских друштава Југославије и Хрватског хемијског друштва. На том симпозијуму су масовно учествовали чланови Електрохемијске секције СХД са преко 30 саопштења и једним пленарним предавањем.

У Ваљеву је од 28. до 30. септембра 1977. године одржан II Симпозијум о хемијским изворима струје, на којем су чланови Електрохемијске секције изнели 10 саопштења о експерименталним радовима, као и неколико стручних реферата.

У Варни, Бугарска, одржан је 28. Конгрес Међународног друштва за електрохемију, у времену од 18. до 23. септембра 1977. године, на којем су чланови Електрохемијске секције СХД имали 5 реферата.

С обзиром на интересовање које постоји у ширим круговима за питање енергије, Електрохемијска секција је организовала у оквиру XXI Саветовања Српског хемијског друштва једну панел-дискусију, са темом:

„Улога електрохемије у решавању проблема конверзије енергије“, у сарадњи са Центром за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду.

У току 1976. и 1977. године радом секције руководили су др инж. Озра Татић-Јањић, професор Технолошко-металуршког факултета као председник и др инж. Радослав Адић, доцент Центра за мултидисциплинарне студије као секретар.

На годишњем састанку Електрохемијске секције, одржаном 21. децембра 1977. године, после поднетог годишњег извештаја, дата је разрешница досадашњој управи Секције, и на истом састанку изабрани су за наредни период: за председника Електрохемијске секције инж. Иван Дорословачки, саветник у Центру за хемијске изворе струје ИХТМ у Београду и за секретара Електрохемијске секције инж. Вера Дражић, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду.

Секција за хемију и технологију макромолекула

У току наведеног периода Секција за хемију и технологију макромолекула одржала је три састанка својих чланова, на који су били и позвани остали чланови СХД. На сва три састанка одржали су своја предавања инострани научници и то:

Dr. B. J. Schmidt, из лабораторије за пластичне масе *Badische Anilin und Sodafabrik*, одржао је предавање 11. априла 1977. год. са темом: „*Анијонска полимеризација стирола и метилметакрилаћа у иоларним орбанским расиварачима*“. Број присутних 25.

Јуна месеца 1977. године Друштву и Секцији је указана велика част што је као гост Друштва у Београду боравио Професор др Paul J. Flory, са Stanford University, Калифорнија, САД, добитник Нобелове награде за хемију за 1974 годину. Проф. Flory је том приликом водио разговор из области полимера са члановима Секције а осим тога одржао је и пленарно предавање 30 маја 1977. године са темом: „*Синтеза, осибине и конформација макромолекула*“. Број присутних 35.

Поред наведених предавања чланова Секције су одржавали контакте са колегама из ове области из других крајева наше земље. Уговорено је да два следећа предавача пред Секцијом буду колеге из Загреба и Љубљане. Поједини чланови Секције су се иначе као чланови СХД и чланови Секције ангажовали на припремама за одржавање следећег Југословенског симпозијума о хемији и технологији макромолекула почетком 1979. године у Новом Саду.

Радом Секције руководио је у 1977. године председник проф. др Јован Величковић и Секретар др Вера Ванђел.

Комисија за номенклатуру и терминологију

Комисија за номенклатуру и терминологију СХД одржала је на дан 12. априла 1977. године састанак на којем је извршена расподела непопуњених картица са терминима за речник.

Крајем јуна 1977. већину картица је преузео проф. др инж. С. Кончар-Ђурђевић, класификовао и послао проф. др Ивековићу у Загреб преко канцеларије Друштва.

На изради картица су радили: Проф. др Вукић Мишовић, проф. др инж. Вера Шћепаковић, доцент др инж. Мирјана Поповић-Телиц, др инж. Олга Вуковић и проф. др инж. Озра Татић. Поред тога консултовани су многи чланови друштва, код термина који су били спорни.

Овим радом је највећим делом довршен рад на картицама за речник хемијских израза који је започео 1971. године. Заостало је још око 200 картица са спорним терминима или терминима који нису јасни и који се обрађују.

Председник комисије је *Владимир Релковић*, професор ТМФ у Београду.

ИЗВЕШТАЈ НАДЗОРНОГ ОДБОРА

Надзорни одбор Српског хемијског друштва је размотрио материјално-финансијско пословање за период од 1. I 1977 до 31. XII 1977. год. и подноси следећи извештај:

1. Надзорни одбор је констатовао: да је материјално-финансијско пословање уредно обављено о чему постоје ажурна документа.

Преглед прихода и расхода Српског хемијског друштва за период од 1. I 1977 до 31. XII 1977 године:

жиро рачун	31. XII 1976	349.950,29
салдо благајне	31. XII 1976	3.334,60
		<u>353.284,89</u>
Приходи од 1. I 1977 до 31. XII 1977		1.136.338,05
		<u>1.489.622,94</u>
Расходи од 1. I 1977 до 31. XII 1977		1.340.406,70
Салдо		<u>149.216,24</u>
Стање жиро рачуна 31. XII 1977		149.210,99
		5,95
Салдо благајне 31. XII 1977		<u>149.216,94</u>

Из прегледа прихода и расхода за период од 1. I до 31. XII 1977 год. види се да су расходи премашили приходе за 204.068,65, али захваљујући позитивном билансу у 1976. години од 353.284,89 и 1977. година је завршена са позитивним салдом од 149.216,24 динара.

У предходном извештају Надзорног одбора за период од 1. I до 31. VIII 1977 год. изражена је бојазан да Српско хемијско друштво неће моћи реализовати потраживања од ТМФ-а. На опште задовољство нађен је начин да ТМФ испуни своје обавезе према Друштву.

Надзорни одбор предлаже да се размотри питање хонорара лицима која су ангажована са непуним радним временом због склапања нових уговора са њима у 1978. год. Поменути хонорари нису повећани у прошлој години и поред знатног повећања обима пословања.

Надзорни одбор поново истиче да је због сталног повећања обима пословања и због измењених прописа о ангажовању лица преко Студентске задруге потребно извидети могућност отварања новог радног места за још једног сталног службеника.

Према новим законским прописима Српско хемијско друштво обавезно је да подноси завршни рачун Служби друштвеног књиговодства као и све остале радне организације. До сада је Српско хемијско друштво завршни рачун СДК подносило у скраћеном облику.

ЗАПИСНИК

са ОСНИВАЧКЕ СКУПШТИНЕ Хемијског друштва Војводине одржаног након завршетка годишње скупштинске Подружнице Српског хемијског друштва у Новом Саду, дана 23. XII 1977. године у Новом Саду

Оснивачка скупштина Хемијског друштва Војводине отворио је проф. др Миодраг Богосављевић, указавши на потребу и значај оснивања Хемијског друштва Војводине. Затим је предложио следећи дневни ред који је једногласно прихваћен:

1. Отварање Оснивачке скупштине Хемијског друштва Војводине и усвајање дневног реда
2. Усвајање Статута Хемијског друштва Војводине и доношење одлуке за оснивање Хемијског друштва Војводине.
3. Избор радних тела: а. радног председништва, б. два записничара и в. два вео-рача записника.
4. Одређивање броја и избор чланова Извршног одбора Скупштине Хемијског друштва Војводине
5. Избор Надзорног одбора Хемијског друштва Војводине
6. Утврђивање делегата Скупштине Хемијског друштва Војводине за Скупштину Српског хемијског друштва у Београду
7. Усвајање захтева за учлањивање у Унију хемијских друштава Југославије.
8. План рада и акциони програм
9. Давање предлога и доношење одлуке за оснивање подружница и секција Друштва на територији САП Војводина
10. Финансијски план
11. Разно

Оснивачку Скупштину Хемијског друштва Војводина су поздравили и зажелели успешан рад проф. др Драгомир Виторовић, председник Српског хемијског друштва, проф. др Слободан Глумац, представник Матице српске у Новом Саду и проф. др Рудолф Кастри, председник Српског биолошког друштва Војводине.

2. У уводној речи проф. др Миодрага Богосављевића је указано на потребу доношења Статута Хемијског друштва Војводине а затим је др Мирјана Војиновић детаљније упознала скуп са важнијим деловима нацрта Статута. У свом излагању је изнела да у складу са општим интересима социјалистичког самоуправног друштва, Уставом САП Војводине, а после готово двогодишње дискусије међу нашим чланством, консултујући Српско хемијско друштво и усаглашавања после консултација обављених у Покрајинској Конференцији Социјалистичког савеза радног народа Србије за Војводину, Комисија за израду нацрта Статута Хемијског друштва Војводине предлаже Скупштини на усвајање нацрт Статута Хемијског друштва Војводине.

Затим је др Мирјана Војиновић изнела спеле примедбе и предлоге на нацрт Статута Хемијског друштва Војводине које је предложила наша секција из Суботиче.

После дискусије у којој је учествовало већи број присутних је закључено да се прихвати Статут у целини, а да се изнесене примедбе и допуне за измену текста Статута размотре при даљим усаглашавањима Статута са Статутом Српског хемијског друштва, Статутом Уније хемијског друштава Југославије, новим законским прописима, као и Законом о удруженом раду.

После дискусије и изнетих примедби Статут је ипак прихваћен у целини са једним уздржаним гласом.

3. На предлог проф. др Миодрага Богосављевића једногласно је изабран исти састав радних тела Хемијског друштва Војводине као и за Годишњу скупштину Подружнице Српског хемијског друштва у Новом Саду.

- а) радно председништво
 1. др Олга Гашић
 2. др Ferenc Gaál
 3. др Миодраг Богосављевић
- б) два записничара
 1. Биљана Абрамовић
 2. Петровић Драган

- в) два оверача записника
 1. др Александар Толић
 2. Љиљана Јовановић

4. и 5. Предлог делегата из Новог Сада за Извршни одбор Скупштине Хемијског друштва Војводине као и састав Надзорног одбора изнео је др Ferenc Gaál, што је на Скупштини једногласно прихваћено.

После дискусије, а у складу са предлогом др Ferenc Gaála, одлучено је да Подружница у Зрењанину као и Секције у Суботици и Кикинди изабере накнадно своје делегате за Извршни одбор Хемијског друштва Војводине, најкасније до 6. I 1978.

6. Под овом тачком је др Ferenc Gaál предложио да делегати Скупштине Хемијског друштва Војводине на предстојећој Скупштини Српског хемијског друштва буду као и до сада по обичају сви наши чланови који учествују на Саветовању хемичара СР Србије. Предлог је прихваћен.

Под овом тачком је такође прихваћен предлог др Ferenc Gaála да садашњи делегати у Управном одбору Српског хемијског друштва из подружнице у Новом Саду и Зрењанину буду и даље чланови, истим да се као нов члан изабере проф. др Александар Толић.

7. Захтева за уклањавање у Унију Хемијских друштава Југославије изнео проф. др Милорад Богосављевић, што је и једногласно прихваћено.

8. План рада Хемијског друштва Војводине и акциони програм за наредни период је изнео др Ferenc Gaál (дато у прилогу).

Предложен план рада и акциони програм су једногласно прихваћени.

9. Предложено је да се поред Подружнице у Новом Саду и Зрењанину оснује Подружнице у Суботици, Кикинди, Панчеву, Сремској Митровици и Врбасу. Предлог је једногласно прихваћен.

10. Љиљана Вишић је изложила финансијски план (види прилог) Предложени финансијски план је једногласно прихваћен.

Такође је предложено да чланарина за 1978. годину износи 70 динара, што је прихваћено.

Оснивачка скупштина Хемијског друштва Војводине је завршена у 19,30 часова а потом је одржано другарско веће у Хотелу „Парк“.

ПРЕДЛОГ ПЛАНА РАДА ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА ВОЈВОДИНЕ

1. Конституисање Хемијског друштва Војводине
2. Дефиниција и регулисање односа Хемијског друштва Војводине са Српским хемијским друштвом, Унијом хемијских друштава Југославије и другим друштвима.
3. Формирање и конституисање Подружнице Хемијског друштва Војводине у местима Војводине, где за то постоје услови (Зрењанин, Суботица, Кикинда, Врбас и др.)
4. Формирање и конституисање секције Друштва.
5. Повезивање Хемијског друштва Војводине за СИЗ-овима:
 - СИЗ за позивно-усмерено образовање
 - СИЗ за научно-истраживачки рад
 - СИЗ за усмерено образовање у пољопривреди, дрвној и прехранбеној индустрији.
6. Повезивање Хемијског друштва Војводине са:
 - радним телима Социјалистичког савеза (нпр. Саветом за заштиту и унапређење животне средине)
 - Комитетима Извршног већа Покрајине (нпр. Комитетом за енергетику и сировине и др.)
7. Координирање међусобне повезаности Института сродних грана код израде мулти-дисциплинарних пројеката.
8. Координирање рада на изради друштвених планова развоја хемијских дисциплина у САП Војводини.
9. Координирање и организовање акције најмлађих у хемији (VII Југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем, студентска и средњошколска такмичења и др.).
10. Учествовање у доношењу и изради наставних планова и програма хемијских дисциплина у реформисаном позивно-усмереном образовању на свим нивоима.
11. Доношење финансијског плана и програма.
12. Организовање:
 - научних и стручних симпозијума (VI Југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула, и др.)

- пленарних предавања (научних и стручних)
 - секцијских научних и стручних предавања
 - стручних и научних екскурзија у земљи и иностранству.
13. Дорада Статута и усклађивање истога за ЗУР-ом, са Статутом СХД и Статутом Уније хемијских друштава Југославије.
 14. Доношење нормативних аката — правилника Друштва (пријем и кретање странаца, нормативи за путовање и сл.).
 15. Рад на информативним делатностима из делатности рада Друштва.
 16. Организовање редовних и ванредних састанака и скупштине Друштва.
 17. Организовање редовне годишње скупштине Хемијског друштва Војводине и уколико се донесе одлука, да будемо домаћини годишњој скупштини Српског хемијског друштва 1979. год.
 18. Продубљивање сарадње са Српским хемијским друштвом (рад на заједничким задацима, започетим и будућим).

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités à Beograd, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Beograd

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Beograd, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског Друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université à Beograd, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DBSPIĆ, Đ. DIMITRIJEVIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, Đ. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Éditeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnélie, B. p. 494, 11001 Beograd

САДРЖАЈ

<i>Љ. Лоренц, М. Дабовић, Н. Вулејић и М. Љ. Михаиловић: Синтеза <i>p</i>-нитробензоатних естера (Z)- и (E)-3β-ацилокси-5,10-секо-1(10)-холестен-5β-ола*</i>	185
<i>И. М. Гуйман: Неке тополошке енергије резонанције*</i>	191
<i>Н. Д. Дрндарски: Краткорочне (годишње) флукуације концентрације ¹⁴C у атмосфери*</i>	199
<i>С. К. Миловић, А. Љ. Руварац и М. В. Шушић: Адсорпција водоничних и хидроксилних јона на граничној површини природни магнетит — водени раствор електролита*</i>	207
<i>Ј. Б. Савковић-Стевановић, Д. М. Симоновић и Г. Д. Поповић: Математички модел оптималних услова раздвајања мултикомпонентних смеша дестилацијом</i>	211
<i>М. Р. Јовановић и О. В. Селаковић: Катализатори за хидродесулфурацију. Ефекат термичког третмана на фазне промене носача катализатора*</i>	217
<i>Д. С. Веселиновић, Д. А. Марковић и Д. М. Јовановић: Реакције хидроксибензена у сумпорној киселини*</i>	225
<i>Р. Игов и В. Вајтанг: Одређивање ултрамикро-количина Fe(III) каталитичком оксидацијом 4-амино-N,N-диетиланилин-сулфата</i>	233
<i>Р. Б. Поповић и К. И. Николић: Поларографско одређивање тиетилперазин-дималеата</i>	241
<i>Д. М. Јовановић: Спектрофотометријско одређивање стехиометријских односа у комплексима фенотиазинских деривата са паладијум(II) хлоридом у растворима хлороводоничне киселине</i>	247
<i>Записник са Годишње скупштине СХД</i>	253
<i>Извештај о раду СХД у 1977. години</i>	257
<i>Записник са оснивачке скупштине Хемијског друштва Војводине</i>	278

* На страном језику.

CONTENTS

<i>Lj. Lorenc, M. Dabović, N. Vuletić and M. Lj. Mihailović: Synthesis of <i>p</i>-Nitrobenzoate Esters of (Z)- and (E)-3β-Acyloxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5β-ol</i>	185
<i>I. M. Gutman: Some Properties of the Topological Resonance Energy</i>	191
<i>N. D. Drndarški: Short-term (Annual) Fluctuations of Atmospheric ¹⁴C Concentrations</i>	199
<i>S. K. Milonjić, A. Lj. Ruvarac and M. V. Šušić: Adsorption of Hydrogen and Hydroxide Ions at the Natural Magnetite — Aqueous Electrolyte Interface</i>	207
<i>J. B. Savković-Stevanović, D. M. Simonović and G. D. Popović: Mathematical Model of Optimal Conditions of Separation of Multicomponent Mixtures by Distillation*</i>	211
<i>M. R. Jovanović and O. V. Selaković: Hydrodesulphurization Catalysts. The Effect of Thermal Treatment on Phase Changes of Catalyst Supports</i>	217
<i>D. S. Veselinović, D. A. Marković and D. M. Jovanović: Reactions of Hydroxybenzenes in Sulphuric Acid</i>	225
<i>R. Igov and V. Vajgand: Determination of Ultramicro Amounts of Fe(III) by Catalytic Oxidation of 4-Amino-N,N-diethyl-aniline Sulphate with Hydrogen Peroxide*</i>	233
<i>R. B. Popović and K. I. Nikolić: Polarographic Determination of Thiethylperazine Dimaleate*</i>	241
<i>D. M. Jovanović: Spectrophotometric Determination of Stoichiometric Relations of Complexes of Phenothiazine Derivatives with PdCl₂ in HCl Solutions*</i>	247
<i>The Serbian Chemical Society: Annual Report for 1977*</i>	257

* In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Phys. Sci.

QD

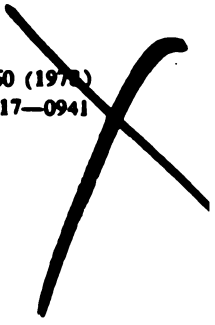
1

S77

Хемичко друштво

GHDBAX 43 (6) 281-360 (1978)

YU-ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕСКА 6 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

Гласник Хемичког друштва Београд је гласило Српској хемичкој друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне индустријске заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИГОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЉИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦИ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕВЧАНОВИЋ

FREE RADICAL REACTIONS OF ALIPHATIC ESTERS

MILICA T. NENADOVIĆ and OLGA I. MIČIĆ

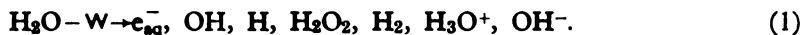
Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 20 February 1978)

The reduction of simple aliphatic esters by hydrated electrons occurs *via* a complex reaction mechanism. The first step is addition of an electron to the carbonyl group in esters ($R_1\dot{C}O-OR_2$). This intermediate was identified by pulse radiolysis technique. In acid solutions anion-radicals accept a proton to form $R_1\dot{C}OHOR_2$ radicals. In neutral and alkaline solutions of methyl acetate or ethyl acetate, anion-radicals decompose by a first order reaction, to acetyl radical ($CH_3\dot{C}O$). The absorption spectra and decay kinetics of the reaction products of OH with methyl formate, methyl acetate and ethyl acetate were also studied. OH radicals preferentially abstract an H atom from the alkoxy group in esters.

INTRODUCTION

Several studies of pure aliphatic esters at low temperature (77 K) have shown the possibility of esters to form different types of radicals by dissociation of electron adducts and by abstraction of an H atom from alkoxy and acyl groups¹⁻³. However, the data on pulse radiolysis in aqueous solutions are rather scarce⁴, and there is no direct evidence about intermediates resulting from the reactions of esters with reactive species formed in the radiolysis of water:



In the present work, hydrated electrons, e_{aq}^- , and hydroxyl radicals were produced by pulse radiolysis of aqueous solutions and allowed to react with several aliphatic esters. The absorption spectra of electron adducts and their transformation to the secondary short-lived radicals have also been determined. An attempt was made to obtain information about the site of the hydroxyl radical attack on methyl formate, methyl acetate and ethyl acetate. The absorption spectra of the intermediates formed in these reactions and their formation or decay rates are also determined.

EXPERIMENTAL

Solutions were prepared from analytical grade chemicals (BDH and Merck production). Triply distilled water was used. The solution pH was adjusted with $HClO_4$, NaOH or phosphate buffer. Oxygen was removed by bubbling with argon or N_2O . Different oxygen concentrations were obtained by mixing appropriate volumes of N_2O - and O_2 -saturated solutions from two syringes.

For pulse radiolysis a Febetron 707 (Field Emission Copr.) electron accelerator was used with a pulse duration of 20 ns. The operation conditions were similar to those described in a previous work⁵. Stability of the lamp was controlled during observation of the slow processes. Scat-

tered light was checked at wavelengths below 250 nm. The total light path through the cell was 5.1 cm. The absorbed doses were in the range 0.5—9 krad/pulse, measured by using a potassium ferrocyanide dosimeter⁶, taking $\epsilon_{430}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ as $1000 \text{ dm}^{-3}\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $G[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}=5.6$. For some experiments in which the radical spectra below 300 nm were observed, dosimetry was checked using formate solutions⁷. The temperature was $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

RESULTS AND DISCUSSION

Anion-Radicals

The carbonyl group in the esters is reactive towards hydrated electrons, but its reactivity is to some extent influenced by the nature of adjoining alkyl groups⁸. The rate constants of several simple esters studied are given in Table I. The electron from e_{aq}^- is placed in the orbital of the carbonyl oxygen atom with the formation of a radical-anion

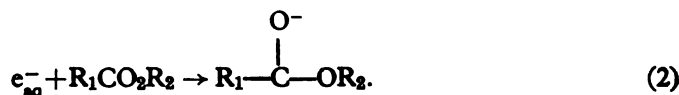


TABLE I
Rate Constants and Spectral Characteristics of the Radicals Produced in Ester Aqueous Solutions

Solute	Reaction	pH	Rate constant ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Radical formed		Radical recombination 2k ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	
				type	λ_{max} (nm)		ϵ ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Methyl formate	$e_{\text{aq}}^- + \text{HCO}_2\text{CH}_3$	5-9	7.4×10^7	$\left[\begin{array}{c} \text{HCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \\ \text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3 \end{array} \right]$	< 240	1550^{a} ($\lambda = 240\text{nm}$)	-
	$\text{OH} + \text{HCO}_2\text{CH}_3$	7.8	8.6×10^8	$\left[\begin{array}{c} \text{HCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \\ \text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3 \end{array} \right]$	< 240	1550^{a} ($\lambda = 240\text{nm}$)	1.6×10^9
Methyl acetate	$e_{\text{aq}}^- + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	6-13	8.5×10^7	$\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{O}}\text{CH}_3$	300	1500	-
	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	7.8	1.2×10^8 ^b	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3 \end{array} \right]$	260	750^{a}	1.8×10^9
Ethyl acetate	$e_{\text{aq}}^- + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6-13	5.9×10^7 ^d	$\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	310	1600	-
	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	7.8	4.0×10^8 ^b	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 + \\ \text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2 + \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]$	295	760^{a}	1.2×10^9
					330	1200^{e}	-

^a The individual contributions of radical in mixture were not taken into account. ^b From ref. 9. ^c Obtained in methyl chloroacetate solution saturated with argon. ^d From ref. 10. ^e Obtained in ethyl chloroacetate solution saturated in argon.

The transient absorption spectra registered in methyl formate, methyl acetate and ethyl acetate are presented in Fig. 1. The spectra were obtained in the presence of *tert*-butanol, that was added to scavenge OH radicals. Appropriate corrections for the absorption of butanol radicals were also made.

The spectrum obtained in methyl formate solution differs from the spectra of acetate esters. The spectrum of the anion-radical in methyl formate solutions could not be registered due to rapid decomposition. However, the spectrum of

the second transient was found 2 μ s after the pulse, what is a much longer time than required to complete reaction 2. Formation of this second transient is independent of the methyl formate concentration (0.1 to 1.0 mol dm⁻³), pH change

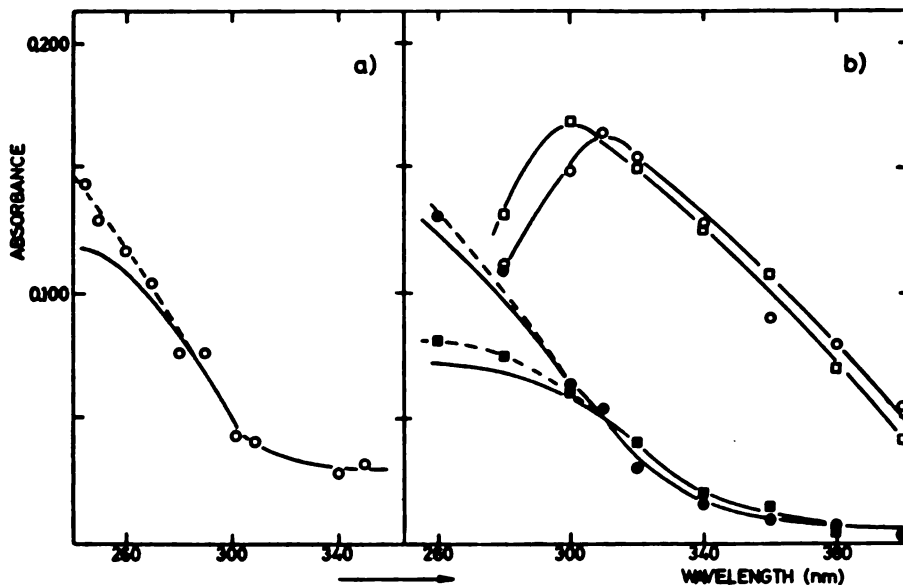


Fig. 1. Absorption spectra of radicals formed in reaction of e_{-200} with esters. The full lines represent the spectra after correction for *tert*-butanol radical contribution. Dose 7.1 krad. a) 1×10^{-1} mol dm⁻³ methyl formate and 3 mol dm⁻³ *tert*-butanol, Ar-saturated. b) 5×10^{-1} mol dm⁻³ methyl acetate and 3 mol dm⁻³ *tert*-butanol, Ar-saturated, measured: (□) 0.1 μ s, and (■) 5 μ s after pulse; 2.5×10^{-1} mol dm⁻³ ethyl acetate and 3 mol dm⁻³ *tert*-butanol, Ar-saturated, measured: (○) 0.2 μ s and (●) 5 μ s after pulse.

(5 to 9) and rate (1 to 9 krad). The spectrum observed could probably be attributed to a mixture of radicals $\text{HCO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_3$ and $\dot{\text{C}}\text{O}_2\text{CH}_3$ produced by the reactions:

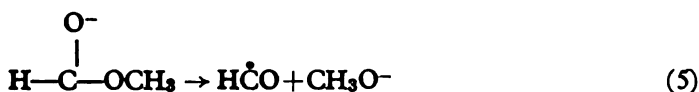


and



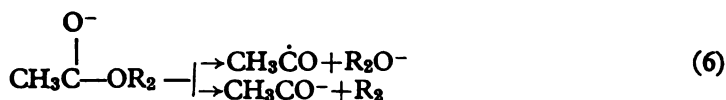
The spectrum in Fig. 1a is similar to that produced by abstraction of an H atom from methyl formate in the reaction with OH radicals (Fig. 2a).

The dissociation in which HCO radicals are formed (eq. 5) is not the dominant process



since the spectrum of $\text{HC}(\text{OH})_2$ radicals, formed by rapid hydration of the $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ radical¹¹, is quite different from that presented in Fig. 1a. The behaviour of methyl formate is not similar to that of formic acid, in which $\text{HC}(\text{OH})_2$ radicals are formed.

The spectra of anion-radicals recorded in methyl acetate and ethyl acetate solutions are presented in Fig. 1b. These spectra are quite similar and only the maximum for ethyl acetate is slightly shifted to the visible region. Anion-radicals decompose according to reaction 6 before the reaction of protonation:



The decay of absorbances at 340 nm is a first-order process for both methyl acetate and ethyl acetate with $k_6 = (5.5 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ and $(6.0 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, respectively.

The spectrum of the second transient is similar to the spectrum of the acetyl radical determined previously in acetic acid solutions ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$, $\epsilon_{260} = 940 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹². The yield of acetyl radicals formed in ethyl acetate solutions is equivalent to that of hydrated electrons, what proves that the first part of reaction 6 really takes place.

In methyl acetate solutions only 70% of the total hydrated electrons produce $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ radicals. The remainder of anion-radicals, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}-\text{OCH}_3$, most likely disappear in the second part of reaction 6 forming acetic acid identified earlier¹³ and methyl radicals. The absorption spectrum of CH_3 radicals has a maximum below 220 nm¹⁴. However, a contribution from underlying absorption of the transient products in reaction of CH_3 radicals is not excluded.

In neutral and alkaline solutions the spectra of anion-radicals do not change. In acid solutions anion-radicals capture a proton and produce CH_3COHOR radicals:



The rate constants $k_7 = (1.4 \pm 0.2) \times 10^{10}$ and $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ are obtained for methyl acetate and ethyl acetate, respectively. These rate constants were obtained by monitoring the absorption decay at 360 nm in the presence of $\text{HClO}_4 (1-5) \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

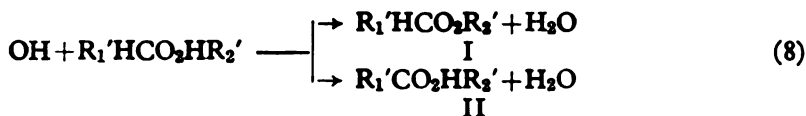
Acetate esters form the CH_3CO radical, the same as formed by acetic acid. However, in acetic acid anion-radicals decompose for less than 5 ns¹⁵, what means that the alkyl group in esters prolongs the life time of anion-radicals.

Reactions with OH Radicals

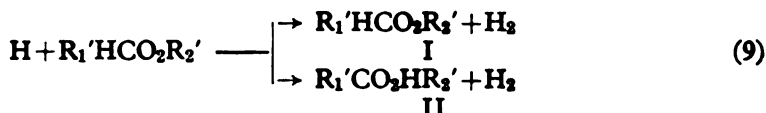
In order to study exclusively the oxidation processes initiated by OH radicals, the solutions were saturated with N_2O . In such solutions all hydrated electrons are converted to hydroxyl radicals



About 90% of the total primary radicals should react with the ester according to eq. 8:



The H atoms may either recombine or react with esters according to



Reactions with OH and H (eqs. 8 and 9) may involve abstractions of H atoms from alkoxy and acyl groups leading to the formation of radicals I and II. The rate constant of reaction 8 in methyl formate was determined from competition between ester and CNS^- for OH radicals and taking $k_{\text{OH}+\text{CNS}^-} = 1.1 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁹. All rate constants data are summarized in Table I. The rate constant of reaction 9 is not higher¹⁶ than 10^4 – $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The spectra of transients obtained 0.5 μs after the pulse are presented in Fig. 2. These transients are produced only by the reaction 8.

Methyl formate. The transient spectrum obtained in N_2O -saturated solution of methyl formate, presented in Fig. 2a, shows a maximum shift to the shorter wavelengths in comparison to acetate esters. In this system two types of radicals may also be produced: $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ and $\dot{\text{C}}\text{O}_2\text{CH}_3$. The spectrum of the $\dot{\text{C}}\text{O}_2\text{CH}_3$ radicals is probably very similar to that of the undissociated carboxyl radical, $\dot{\text{C}}\text{O}_2\text{H}$, ($\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon_{250} = 1100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁷. We obtained the spectrum of the $\dot{\text{C}}\text{O}_2\text{H}$ radical under the same conditions in deaerated solution of formic acid at pH 0, and for comparison it is presented in Fig. 2a. The spectrum obtained in methyl formate has a shift of the maximum to the uv region and shows a higher absorptivity than the $\dot{\text{C}}\text{O}_2\text{H}$ radical.

Methyl Acetate. OH attack on methyl acetate may lead to the formation of $\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ and $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ radicals. The total spectrum of these radicals (Fig. 2b) has a maximum at 260 nm. Using a G value of radicals 5.4 and omitting contribution from H atoms (eq. 9), $\epsilon_{260} = 750 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ is obtained. In this calculation individual contributions of radicals in the mixture were not taken into account.

The radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ does not appear to contribute recognizably to the transient spectrum obtained in methyl acetate solutions. The spectrum of $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ radicals alone, (Fig. 2b) was obtained in argon-saturated solutions of methyl chloroacetate in which reaction 10 takes place:



The spectrum of $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ is nearly the same as that of $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ radicals produced in acetic acid solutions ($\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ and $\epsilon_{320} = 650 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁸.

Such a spectrum does not correspond to those of radicals produced in methyl acetate. This indicates that in reaction with OH, $\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ radicals are formed preferentially.

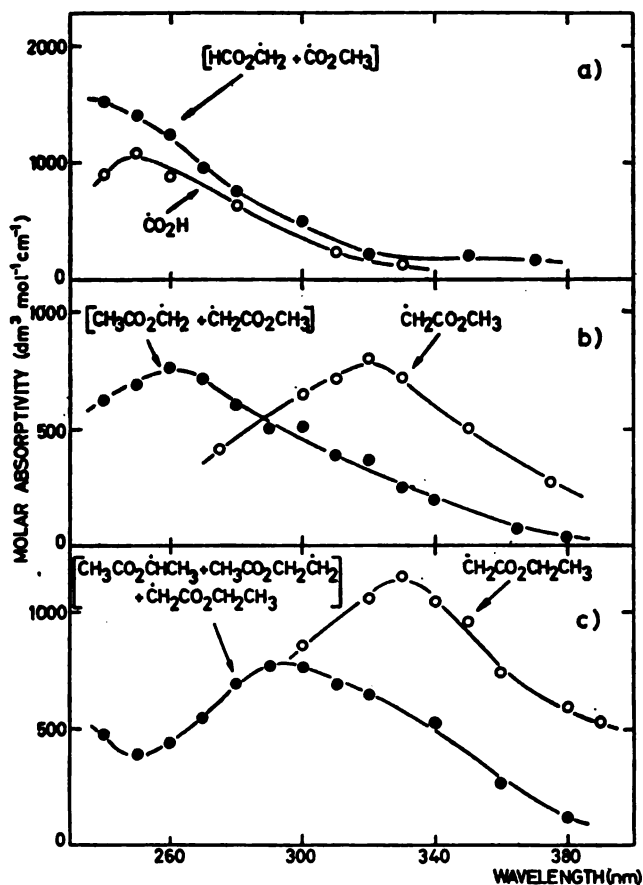


Fig. 2. Absorption spectra of radicals formed in aqueous ester solutions. Molar absorptivity is calculated according to the total concentration of radicals formed. a) (●) 7×10^{-3} mol dm^{-3} methyl formate, N_2O -saturated; (O) 1×10^{-3} mol dm^{-3} formic acid, Ar-saturated; b) (●) 7×10^{-3} mol dm^{-3} methyl acetate, N_2O -saturated; (O) 1×10^{-3} mol dm^{-3} methyl chloroacetate and 1.6 mol dm^{-3} *tert*-butanol, Ar-saturated; c) (●) 2.5×10^{-3} mol dm^{-3} ethyl acetate, N_2O -saturated; (O) 1×10^{-3} mol dm^{-3} ethyl chloroacetate, Ar-saturated.

That the site of OH attack is preferentially but not solely the alkoxy group has also been shown previously by the yields of stable products in a gamma ray irradiated aqueous solution of methyl acetate¹⁸. Analysis of these product yields gave a ratio of radical concentrations $[\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2]/[\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_3]$ of about 5.

Ethyl Acetate. In reaction of ethyl acetate with OH radicals, three types of radicals may be formed: $\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ and $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. The absorption spectrum registered in N_2O -saturated solution of ethyl acetate is presented in Fig. 2c. The radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ does not contribute significantly to the transient spectrum in ethyl acetate solutions, since its maximum absorption is at 330 nm, (Fig. 2c). This means that the OH attack on ethyl acetate preferentially produces $\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ radicals and probably, to a lesser extent, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ radicals. Stable products formed in gamma ray radiolysis of aqueous

solutions of ethyl acetate are 1,3-butane diacetate and 2,3-butane diacetate¹⁸, showing again that H atom abstraction from alkoxy group predominates.

Analysis of reactions of three esters with OH radicals shows some degree of regularity in the formation of intermediate species. The electrophilic properties of OH radicals favour abstraction of H atom from the alkoxy group. The radicals formed from the acyl group can not be neglected although they are present in a much smaller concentration.

ИЗВОД

РЕАКЦИЈЕ СЛОБОДНИХ РАДИКАЛА КОД АЛИФАТСКИХ ЕСТАРА

МИЛИЦА Т. НЕНАДОВИЋ И ОЛГА И. МИЋИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд, бр. 522, 11001 Београд

Хидратисани електрони редукују једноставне алифатске естре преко сложеног реакционог механизма. Први ступањ је адисија електрона на карбоксилну групу у естру: $e_{aq}^- + R_1COOR_2 \rightarrow R_1\dot{C}O-OR_2$. Техником импулсне радиолитике је идентификован овај интермедијер. Ови алфон радикали у киселој средини узимају протон и стварају $R_1\dot{C}OHOR_2$ радикале, а у неутралној и алкалној, код метил ацетата и етил ацетата, разлажу се реакцијом првог реда и настају ацетилни радикали ($CH_3\dot{C}O$). Истраживани су и апсорпциони спектри и кинетика интермедијерних продуката реакције хидроксилиних радикала са метил формијатом, метил ацетатом и етил ацетатом. Хидроксиал-радикали првенствено одузимају H атом из алкоксилне групе у естру.

REFERENCES

1. R. S. Alger, T. H. Anderson and L. A. Webb, *J. Chem. Phys.*, **30**, 695 (1959)
2. Y. Nakajima, S. Sato and S. Shida, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **42**, 2132 (1969)
3. P. B. Ayscough and J. P. Oversby, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **68**, 1153 (1972)
4. O. I. Mičić and O. S. Gal, in *„The Chemistry of Functional Groups“*, S. Patai Ed., Wiley-Interscience, New York 1977 (in press)
5. a) V. M. Marković, D. Nikolić and O. I. Mičić, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **6**, 227 (1974);
b) O. I. Mičić and M. T. Nenadović, *J. Phys. Chem.*, **80**, 940 (1976)
6. J. Rabani and M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 761 (1966)
7. Y. Iian, J. Rabani and A. Henglein, *Ibid*, **80**, 1558 (1976)
8. E. J. Hart, E. M. Fielden and M. Anbar, *Ibid*, **71**, 3993 (1967)
9. L. M. Dorfman and G. E. Adams, *„Reactivity of Hydroxyl Radical in Aqueous Solution“*, NSRDS-NBS-46, Washington 1973
10. M. Anbar, M. Bambenek and A. B. Ross, *„Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. I. Hydrated Electron“*, NSRDS-NBS-43, Washington 1973
11. Y. Raef and A. J. Swallow, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4072 (1966)
12. O. I. Mičić and V. M. Marković, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **7**, 541 (1975)
13. T. Bernath, G. H. Parsons, Jr., and S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2413 (1975)
14. G. C. Stevens, R. M. Clarke, and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3863 (1972)
15. B. Čerček and O. I. Mičić, *Nature Phys. Sci.*, **238**, 76 (1972)
16. M. Anbar, Farhatziz and A. B. Ross, *„Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solutions. II. Hydrogen Atom“*, NSRDS-NBS-51, Washington 1975
17. G. V. Buxton and R. M. Sellers, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **69**, 555 (1973)
18. P. Neta, M. Simić and E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4207 (1969).

ENTROPY AS A MEASURE OF PRECISION OF LABORATORY
 ANALYTICAL METHODS AND TECHNOLOGICAL PROCESSES

BRANISLAV S. MILENKOVIĆ

Institute of Copper, YU-19210 Bor

(Received 31 January 1978; revised 22 March 1978)

We have tried to show that entropy of the experiment may be applied in two ways: 1) as an abstract measure of reproducibility¹ (stochasticity), if quantizing is done by the same formula for quantizing, for each distribution separately, and 2) as an abstract measure of precision (concentration of statistical mass), if quantizing is done by the same quantizing interval.

Under the conditions when the entropy does represent a measure of reproducibility, mathematicians and cyberneticians ignore this entropy unjustifiably because it can not be one measure of accuracy and precision. As a measure of accuracy (regularity) entropy may not be applied, because it does not depend upon the mean value. Since it does not depend upon distribution pattern, it may be used as an addition to the *F*-test, which, because of certain limitations, may not be considered as a satisfactory test.

INTRODUCTION

In probability theory and cybernetics there is a postulate that entropy may not be taken to pretend to be a measure of precision, since the value of entropy (for discrete random variables) does not depend upon the value of the random variable.

Thus, for example², in a technological process there is a requirement of maintaining the value $Y = Y_0$, and the management system provides, in one case, the scheme

$$Y_1 = \begin{pmatrix} 0.99Y_0 & Y_0 & 1.01Y_0 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix}$$

and in another case the scheme

$$Y_2 = \begin{pmatrix} 0.5Y_0 & Y_0 & 1.5Y_0 \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 \end{pmatrix},$$

we would accept the first scheme, although entropy is much smaller in the second one.

Very often an example is quoted of two random variables³

$$\begin{pmatrix} 0.9 & 1 & 1.1 \\ 1/4 & 1/2 & 1/4 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -200 & 1 & 1000 \\ 1/2 & 1/4 & 1/4 \end{pmatrix},$$

having equal entropies but very different dispersions according to which it finally could be concluded that, taken as a whole, the question of accepting the boundary possibilities of management in different conditions has not yet received its general, thorough solution.

We shall show that this conclusion is not correct.

METHOD

Sample entropy $H'(X)$ represents a biased estimate of entropy of a general order $H(X)$ with mathematical expectation

$$H'(X) = H(X) - (s-1)/2n$$

the number of classes (outcomes) into which the order is split and n represents the total number of observations.

The method of grouping (quantizing) occupies, together with the method of mean value, the central part in mathematical statistics. Since entropy of an experiment depends, primarily, upon the number of possible outcomes and their respective probabilities, when using entropy for comparisons, one should differentiate two different approaches:

- if groupings of data is done by the same formula* for each distribution separately, entropy represents a dimensionless measure of reproducibility (stochasticity), and
- if groupings of data is done by the same interval of quantizing, entropy represents a dimensionless measure of precision.

We can prove this by comparing entropies of two normally distributed random variables

$$H(X_1) = \log \left(\frac{\sigma_1}{\Delta x_1} \sqrt{2\pi e} \right), \quad H(X_2) = \log \left(\frac{\sigma_2}{\Delta x_2} \sqrt{2\pi e} \right)$$

which, because $\Delta x_1 \neq \Delta x_2$ gives the answer to the question of reproducibility.**

If quantizing is adjusted such that $\Delta x_1 = \Delta x_2 = \text{const.}$, entropy will depend only upon standard deviation. The larger standard deviation, the larger the entropy, and vice versa.

It is clear that in a special case, when intervals of quantizing of distributions studied are equal without adjustment, reproducibility and precision have the same meaning.

Let us make this idea more familiar by an example which is often found in analytical chemistry.

*) For example, by using the formula $\Delta x = (x_{max} - x_{min})/k$ where $k \approx \sqrt{n}$ represents the number of classes (outcomes).

**) Besides normal distribution, in measuring physical quantities the most frequent is uniform distribution, the entropy of which is $H(X) = \log[(b-a)/\Delta x]$.

EXPERIMENTAL DATA

A test was made to verify whether scattering of results obtained by the analytical method vary with dosed concentration of the analyzed component. In this purpose, two series of 10 measurements each were done. One series represented results of analysis of the sample in which concentration amounted 50 ml/l, and the other applied to the sample in which concentrations of the same component amounted 100 ml/l⁴.

X_2 : 52, 49, 49, 52, 50, 52, 48, 47, 53, 51,

X_1 : 102, 98, 97, 101, 103, 104, 95, 100, 99, 97.

$$\bar{x}_1 = 50.3 \quad S_1 = 2.0027$$

$$\bar{x}_2 = 99.6 \quad S_2 = 2.9135$$

RESULTS

Estimate of reproducibility. By quantizing these series by the same formula for quantizing, two schemes (experiments) are obtained

$$X_1 = \begin{pmatrix} 47.00 & 48.91 & 50.82 & 52.73 \\ 0.10 & 0.30 & 0.20 & 0.40 \end{pmatrix},$$

$$X_2 = \begin{pmatrix} 95.00 & 97.87 & 100.73 & 103.41 \\ 0.10 & 0.40 & 0.30 & 0.20 \end{pmatrix}$$

with intervals of quantizing of $\Delta x_1 = 1.90$ and $\Delta x_2 = 2.86$, respectively.

Since the entropy of the first experiment, with the precision of $\Delta x_1 = 1.90$ is equal to the entropy of the second experiment, with the precision of $\Delta x_2 = 2.86$, *i.e.*

$$H_{1.90}(X_1) = H_{2.86}(X_2) = \eta(0.10) + \eta(0.30) + \eta(0.20) + \eta(0.40) = 1.8465 \text{ bits}$$

we may conclude that experiments X_1 i X_2 have equal reproducibility (equal intensity of randomness) which is only natural, because the analysis proceeds in the same laboratory conditions.

Estimate of precision (concentration of statistic mass). In order to use entropy for estimate of precision of experiments X_1 and X_2 , one must take the same interval of quantizing; however, it is better to take the smaller interval.

By using the smaller interval of quantizing the second experiment has a larger number of states

$$X_2 = \begin{pmatrix} 95.00 & 96.91 & 98.82 & 100.73 & 102.14 & 104.55 \\ 0.10 & 0.20 & 0.20 & 0.20 & 0.20 & 0.10 \end{pmatrix}$$

and larger entropy $H_{1.90}(X_2) = 2.5220$, and the ratio

$$p_{1.90} = H_{1.90}(X_2) / H_{1.90}(X_1) = 1.3983$$

shows that the second has a larger scattering than the first by 39.8%, which is in adequate accordance to their mean square errors

$$q = S(X_2) / S(X_1) = 1.4542.$$

Measures p and q vary in the interval $(1, +\infty)$, but they may be easily transformed into the interval $(0, 1)$ using standardized measures

$$p'_{1.90} = 1 - 1/p_{1.90} = 0.3063 \text{ and } q' = 1 - 1/q = 0.3123$$

which show that the scattering of results in the experiment X_1 is about 30% smaller than in the experiment X_2^* .

By using the larger interval of quantizing the first experiment has a lower number of states

$$X_1 = \begin{pmatrix} 47.88 & 50.90 & 53.82 \\ 0.40 & 0.50 & 0.10 \end{pmatrix}$$

and smaller entropy $H_{2.86}(X_1) = 1.3610$, and ratios

$$p_{2.86} = H_{2.86}(X_2)/H_{2.86}(X_1) = 1.3567 \text{ and } p'_{2.86} = 1 - 1/p_{2.86} = 0.2629$$

show also the fact that entropy may really be used as a measure of dispersion.

DISCUSSION

Let us apply the proposed procedure to distributions Y_1 and Y_2 which may serve as a very instructive example for correct explanations of notions that are very often mixed up. These are:

- *reproducibility* of experiment (characterized by the intensity of randomness), and
- *precision* (characterized by the value of deviation of results obtained from the probable quantity of the true value).

Estimate of reproducibility of schemes Y_1 and Y_2 . If we suppose that Y_1 and Y_2 represent results of two analytical methods in an analysis of a sample with known concentration Y_0 , then for the method Y_2 one may say that it is more reproducible (more determinate) than the method Y_1 , because it has smaller entropy

$$H(Y_1) = 1.5834, \quad H(Y_2) = 1.2563$$

although the method Y_1 is more precise than the method Y_2 because

$$S(Y_1) = 0.0082Y_0, \quad S(Y_2) = 0.2886Y_0.$$

*Estimate of precision of schemes Y_1 and Y_2 by means of entropy**.* In order to be able to compare, by entropy, the same schemes as regards their precision, we must use the same interval of quantizing.

If we use the interval of quantizing of $\Delta y_1 = 0.50$, which corresponds to the second scheme, the first scheme would completely take one state $(0.75Y_0 - 1.25Y_0)$, because of which

$$H_{0.50}(Y_1) = 0,$$

*) This conclusion is in full accordance with the F -test by which there is no significant difference between observed dispersions.

** It is clear that both methods Y_1 and Y_2 have equal regularity because of equal mathematical expectations $E(Y_1) = E(Y_2) = Y_0$.

which truly corresponds to the intuitive representation of dispersions of these two schemes (Fig. 1)*.

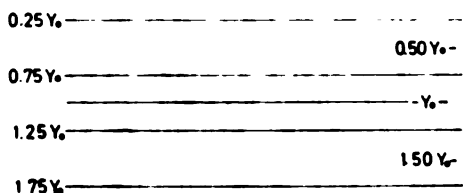


Fig. 1. Quantized scheme Y_2

If we used the interval of quantizing $\Delta y_2=0.01$, which corresponds to the first scheme, the other scheme would take about 300 states, and would have, of course, much larger entropy than entropy of the first scheme, which is also in accordance with the intuitive representation of dispersions of such quantized schemes.

ИЗВОД

ЭНТРОПИЈА КАО МЕРА ПРЕЦИЗНОСТИ ЛАБОРАТОРИЈСКИХ АНАЛИТИЧКИХ МЕТОДА И ТЕХНОЛОШКИХ ПРОЦЕСА

БРАНИСЛАВ С. МИЛЕНКОВИЋ

Институт за бакар, 19210 Бор

Настојали смо да покажемо да се ентропија експеримента може двојачко применити: 1) као апстрактна мера репродуктивности¹ (стохастичности), ако се квантовање врши истом формулом квантовања за сваку расподелу понаособ, и 2) као апстрактна мера прецизности (концентрације статистичке масе), ако се квантовање врши истим интервалом квантовања.

У условима када ентропија представља меру репродуктивности, математичари и кибернетичари је неоправдано игноришу што не може да буде мера прецизности и тачности. Као мера тачности (регуларности) ентропија се не може применити јер не зависи од средње вредности. Пошто не зависи и од облика расподеле, она се може искористити као допуна F -теста, који се, услед извесних ограничења, не може сматрати као задовољавајући.

(Примљено 31. јануара 1978; ревидирано 22. марта 1978)

REFERENCES

1. B. S. Milenković, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 81 (1976)
2. A. Ya. Lerner, „*Nachala kibernetiki*“, Izd. „Nauka“, Moscow 1976, p. 105
3. A. M. Yaglom, I. M. Yaglom, „*Veroyatnost i informatsiya*“, Izd. „Nauka“, Moscow 1973, p. 80
4. Commissariat à l'énergie atomique: „*Méthodes statistiques en chimie analytique*“, volume V, *Problèmes de comparaison*, fascicule 2, *Comparison de deux ou de plusieurs séries de résultats*, Dunod, Paris 1969

* Each outcome should be taken as a mean of the quantizing interval for example $Y_0=(0.75Y_0+1.25Y_0)/2$.

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВОДЉИВОСТ
КОБАЛТ(II)-М-ХЕКСАЦИЈАНОФЕРАТА(II) (M=Co, K, NH₄ или Cs)

МИЛОРАД С. МАРИНКОВИЋ, ТАТЈАНА С. ЂЕРАНИЋ и СЛАВКО В. МЕНТУС

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, Студентски
брз 16, 11000 Београд*

(Примљено 7. фебруара 1978)

Измерена је специфична електрична проводљивост кристалита кобалта (⁶⁰I)-М-хексацијаноферата(II), M=Co, K, NH₄, Cs, у интервалу од собне температуре до 460 K. Проводљивост опада са порастом јонског радијуса покретних катјона у низу Co > K > Cs. Одступање показује амонизијумов облик хексацијаноферата(II), који је најлошији проводник у овом низу а што се објашњава структурним особинама катјона NH₄⁺. Вредности електричне проводљивости и енергије активације за тај процес у хидратисаним и дехидратисаним узорцима кристалита, улазују на њихово слично понашање са зеолитима.

Електрична проводљивост чврстих електролита је сложен процес у коме је укупна проводљивост резултат оријентисаног кретања анјонских празнина, интерстицијских јонова и у неким случајевима, слободних електрона¹⁻³. Ранији радови о механизму провођења електрицитета у јонским кристалима потичу од Frenkel-a⁴ и Schottky-a⁵. По овим радовима проводљивост је последица кретања интерстицијских јона и анјонских празнина (ваканција).

Електрична проводљивост зеолита је, такође, јонског типа а Beattie и Dyer⁶ су показали да је тај процес последица кретања катјона. Wilde и Schonneydt⁷ објашњавају проводљивост зеолита прескакањем катјона из једних у друге интерстицијске положаје. Енергија активације за проводљивост, односно, дифузију катјона, зависи од врсте катјона и креће се у границама од 40—80 kJ/mol за једновалентне и 80—120 kJ/mol за двовалентне катјоне⁷⁻¹⁰. У свим случајевима нађена је праволинијска зависност логаритма специфичне електричне проводљивости (или коефицијента дифузије) од реципрочне температуре⁶⁻¹⁰.

Хидратација зеолита битно утиче на његову проводљивост¹¹, односно, проводљивост хидратисаних зеолита је већа него дехидратисаних¹²⁻¹⁴. Stamić¹² је нашао да са повећањем садржаја воде у кавезима зеолита, опада енергија активације за проводљивост од 50 на 25 kJ/mol. До сличног ефекта долази при адсорпцији амонијака¹² или делимичној хидратацији катјона у кавезима зеолита¹⁵.

До сада у литератури није објављено испитивање електричне проводљивости кобалт(II)-М-хексацијаноферата(II). Ова кристална једињења имају физичкохемијске особине које у многоме подсећају на особине зеолита¹⁶, па се може очекивати да се и електрична проводљивост понаша слично проводљивости зеолита. Циљ овог рада је да испита и објасни електричну проводљивост кобалт(II)-М-хексацијаноферата(II) ако је M=Co, K, NH₄ и Cs.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Синтетизовани кристалити кобалт(II)-М-хексацијаноферата(II), $M = Co, K, NH_4$ и Cs^{16} , су спрашивани и пресовани у пилуле пречника 1 cm и дебљине 0,1 cm. Пилуле су постављане између сребрних електрода са којима је постигнут добар контакт посредством металне стезалице. Изолација између стезалице и електрода од сребра остварена је помоћу стаклених плочица. Како су кристалити хексацијаноферата(II), у испитиваном температурском интервалу, хемијски стабилни¹⁶, то код ових мерења природа електрода не игра улогу. До поларизације електрода не долази јер су мерења вршена наизменичном струјом од 1000 Hz.

Мерени узорак је смештен у затворени систем који се са спољње стране загрева електричним грејачем. У хладном делу овог затвореног система (део изнад грејача) налази се осушени зеолит 4A који служи за адсорпцију влаге и ослобођене воде у току дехидратације узорака.

На температурама од собне до 460 K, мерен је електрични отпор пилула са RLC-мостом фирме Wayne Kerr B224. Горња граница наведеног температурског интервала, условљена је хемијском стабилношћу испитиваних хексацијаноферата(II)¹⁶. Мерења отпора за више циклуса грејања и хлађења су показала да током прва три, отпор стално расте због дехидратације узорака. После потпуне дехидратације, промена отпора са променом температуре је била репродуктивна. Резултати приказани у овом раду представљају средње вредности за неколико циклуса грејања и хлађења потпуно дехидратисаних узорака. Отпор пилула прерачунаван је у специфичну проводљивост коришћењем познатих вредности површине и дебљине пилула.

РЕЗУЛТАТИ

Логаритам специфичне проводљивости у функцији реципрочне температуре за узорке стехиометријског састава $[Fe(CN)_6Co]Co$, $[Fe(CN)_6Co]K_2$, $[Fe(CN)_6Co](NH_4)_2$ и $[Fe(CN)_6Co]Cs_2$ представљен је на сл. 1. У угластој загради наведених формула дат је састав кристалне мреже који је за све узорке исти, па ће у даљем тексту бити обележаван скраћено са (CoFC). Изван угласте заграде наведени су јони, који учествују у провођењу струје а смештени су у кавезима ових кристалита¹⁶.

Као што се види функција $\ln \kappa = f(1/T)$ је права која на неким температурама има преломе (сл. 1). Из нагиба ових функција израчунате су енергије активације специфичне проводљивости а из одсечка на ординати вредности константи A из Arrhenius-ове релације:

$$\kappa = A \exp(-E/RT). \quad (1)$$

Вредност енергија активације, константи A и температура прелома функције $\ln \kappa = (1/T)$, приказане су у таблици I.

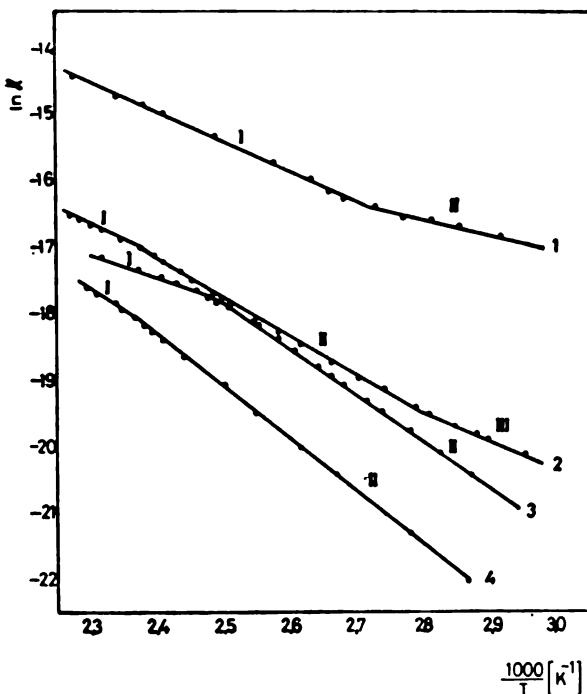
ТАБЛИЦА I TABLE

Енергија активације, E (kJ/mol) и одговарајуће вредности константе A (ohm^{-1}) из једн. 1, за процесе у температурским интервалима: 460 K— T_1 (I), T_1 — T_2 (II) и T_2 — T_3 (III)

Energies of activation, E (kJ/mol) and corresponding values of constant A (Eq. 1) for processes in temperature intervals: 460— T_1 (I), T_1 — T_2 (II), and T_2 — T_3 (III)

Узорак Sample	E_1	E_2	E_3	A_1	A_2	A_3	I	II	III
(CoFC)Co	37	21		$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$		367	327	
(CoFC)K ₂	41	48	38	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	421	358	331
(CoFC)(NH ₄) ₂	59	67		$1,0 \cdot 10^{-1}$	2,5		421	331	
(CoFC)Cs ₂	25	59		$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$		400	331	

Специфична проводљивост у првом мерњу на собној температури, представља вредност специфичне проводљивости хидратисаног узорка. У



Слика 1 Figure
Функција $\ln \kappa = f(1/T)$ за дехидратисане кристалите: 1-(Co FC)Co; 2-(CoFC)K₂; 3-(Co FC)Cs₂ и 4-(CoFC) (NH₄)₂. I, II и III су линеарни делови функције различитог нагиба (Таб. I).

The plot $\ln \kappa$ vs. $1/T$ for dehydrated crystallites: 1 — (CoFC)Co, 2 — (CoFC)K₂, 3 — (CoFC)Cs₂, 4 — (CoFC) (NH₄)₂. [FC=hexacyanoferrate(II)]. I, II, and III are the linear parts with different slopes as given in Table I.

таблицу II су дате проводљивости хидратисаних и дехидратисаних узорака на собној температури.

ТАБЛИЦА II TABLE

Специфична електрична проводљивост, κ (ohm⁻¹cm⁻¹) хидратисаних (κ_h) и дехидратисаних (κ_{dh}) узорака на 293 К

Specific electrical conductivity, κ (ohm⁻¹cm⁻¹) of hydrated (κ_h) and dehydrated (κ_{dh}) samples at 293 K

Узорак Sample	κ_h	κ_{dh}	κ_h/κ_{dh}
(CoFC)K ₂	$5,46 \cdot 10^{-7}$	$2,57 \cdot 10^{-8}$	$2,13 \cdot 10^1$
(CoFC) (NH ₄) ₂	$7,12 \cdot 10^{-8}$	$7,11 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^3$
(CoFC)Cs ₂	$4,52 \cdot 10^{-7}$	$3,74 \cdot 10^{-11}$	$1,21 \cdot 10^4$

ДИСКУСИЈА

Испитивања структуре¹⁶ су показала да кристалити састава (CoFC)Co имају тетрагоналну елементарну ћелију а кристалити (CoFC)K₂, (CoFC) (NH₄)₂ и (CoFC)Cs₂ површински центрирану кубичну решетку. Свака елементарна ћелија садржи по осам једновалентних, односно, четири двовалентна катјона, који учествују у реакцији јонске измене¹⁶ па се зато могу сматрати

одговорним и за провођење струје. Механизам провођења састоји се у проласку покретних катјона из области једног „кавеза“ у област суседног а у смеру електричног поља. На свом путу катјони треба да савладају потенцијалну баријеру, која је последица поља дејства четири CN групе на странама „кавеза“. Због оваквог дејства група CN, на улазу у сваки „кавез“ формира се „прозор“ са ефективним радијусом, r_{ef} , реда величине кристалног радијуса, r_c , катјона у кавезу¹⁶.

Специфична електрична проводљивост, зависно од катјона у „кавезима“ кристалита, опада сагласно низу $Co > K > Cs > NH_4$ (сл. 1). Упоређење израчунатих енергија активације у датим температурским интервалима (сл. 1, таблица I) омогућава формирање низова за процесе назначене са I: $Cs < Co < K < NH_4$ и оне назначене са II: $Co < K < Cs < NH_4$.

Најмања енергија активације и највећа електрична проводљивост у узорцима (CoFC)Co може се објаснити највећим односом радијуса $r_{ef}/r_c \approx 3,6$, па је потенцијална баријера за јоне кобалта мала. Сем тога, у овим кристалима је сваки други кавез запоседнут кобалтом, с обзиром на његово 2+ наелектрисање.

У кристалима (CoFC)K₂ однос r_{ef}/r_c је приближно 1,1 док је у (CoFC)Cs₂ и (CoFC)(NH₄)₂ овај однос око 1. Зато су ови узорци лошији проводници електричне струје у поређењу са (CoFC)Co. Најмање вредности специфичне проводљивости и највеће вредности енергија активације за узорак (CoFC)(NH₄)₂, могу се објаснити сложеном структуром јона NH₄⁺, који је за мрежу решетака везан не само силама електростатичке природе већ и водоничним везама.

Као што се из резултата представљених на сл. 1 види, Arrhenius-ова једначина (јед. 1) важи у ограниченим температурским интервалима, односно, у свим испитиваним узорцима на неким температурама долази до промене енергије активације (I, II, III, сл. 1, таблица I).

Одступање од Arrhenius-ове једначине може бити последица промене броја или врсте носилаца електричне струје у датом систему или промене структурних фактора ако се ради о чврстом проводнику. У овом раду нема довољно елемената да се са сигурношћу објасне промене енергије активације са температуром у испитиваним узорцима. Међутим, како су ови кристали хемијски и структурно стабилни у датом температурском интервалу¹⁶ то су промене енергије активације проводљивости највероватније изазване променом броја носилаца електричне струје. Овакво понашање је запажено и код дехидратисаних зеолита^{8-10,17}.

Електрична проводљивост се повећава за неколико редова величине (1 до 4) при хидратацији ових кристалита (таблица II), што значи да вода заузима таква места у структури, која доводе до повећања покретљивости катјона из кавеза. Ово је још једна особина карактеристична за зеолите.

Може се закључити да поред мрежасте структуре и реакције јонске измене¹⁸, електрична проводљивост хидратисаних и дехидратисаних кристалита кобалт(II)-М-хексацијаноферата(II) указује на сличност са зеолитима.

SUMMARY

ELECTRIC CONDUCTIVITY OF
COBALT(II)-M-HEXACYANOFERRATES(II) ($M = \text{Co}, \text{K}, \text{NH}_4$ or Cs)

MILORAD S. MARINKOVIĆ, TATJANA S. ČERANIĆ, and SLAVKO V. MENTUS

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

The specific electric conductivity of cobalt(II)-M-hexacyanoferrates(II) crystallites, $M = \text{Co}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Cs}$, was measured in the range from room temperature to 460 K. The conductivity decreases with increasing ionic radius of mobile cations in the sequence $\text{Co} > \text{K} > \text{Cs}$. A deviation is shown by the ammonium form of cobalt(II)-hexacyanoferrate(II), which is the poorest conductor in this series, is explained by the structural properties of the ammonium cation. The conductivity and activation energy for conduction are discussed also in relation to the structure of the crystal lattice of cobalt(II)-M-hexacyanoferrates(II).

(Received 7 February 1978)

LITERATURA

1. N. F. Mott, R. W. Gurney, „*Electronic Processes in Ionic Crystals*“, Clarendon Press, Oxford 1940
2. А. Ф. Иоффе, „*Физика полупроводников*“, Изд. АН СССР, Москва — Ленинград 1957
3. Ch. Kittel, „*Uvod u fiziku čvrstog stanja*“, Savremena Administracija, Beograd, 1970.
4. J. Frenkel, *Z. Physik*, **38**, 652 (1926)
5. C. Wagner, W. Schottky, *Z. Physik. Chem.* **11B**, 163 (1931)
6. I. R. Beattie, A. Dyer, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 61 (1967)
7. W. De Wilde, R. A. Schoonheydt, *Proc. 3rd Int. Conf. Molec. Sieves*, Ed. J. B. Uytterhoeven, Zürich, 1973, str. 129
8. D. C. Freeman, D. N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, **35**, 3 (1961)
9. R. M. Barrer, L. W. C. Rees, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 709 (1960)
10. A. Dyer, R. P. Townsend, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2993 (1973)
11. W. J. Mortier, H. J. Bosmans, J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **76**, 5 (1972)
12. D. N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, **86**, 12 (1962)
13. B. Morris, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 103 (1969)
14. B. Morris, *Ibid.*, **30**, 73 (1969)
15. F. J. Jansen, R. A. Schoonheydt, *J. Chem Soc., Faraday I*, **69**, 1338 (1973)
16. Т. Ђеранић, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет, Београд 1975
17. D. Vučelić, N. Juranić, S. Macura, M. Šušić, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1277 (1975)

GHDB-501 UDK 533.9/95:543.423/546.46 + 546.47 + 546.683 + 546.811—546.815—546.86/

INFLUENCE OF THE EXTERNAL ROTATING MAGNETIC FIELD ON THE AXIAL DISTRIBUTIONS OF THE ARC PLASMA PARAMETERS*

BOŠKO V. PAVLOVIĆ and TATJANA A. MIHAILIDI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 21 November 1977; revised 8 February 1978)

The changes in the axial distributions of Zn, Mg, Sn, Tl, Sb and Pb spectral line intensities were examined. It was found that both the axial distributions of temperature and electron concentration in arc plasma depended on the magnetic field strength and the polarity of the lower electrode. Analysing axial distribution of spectral line intensities in the free-burning arc and arc under the influence of external, horizontal rotating magnetic field, either in anode or cathode excitation, the highest intensities were obtained in the cathode region. In both excitations the external rotating magnetic field notably influences axial distributions of the arc plasma temperatures, although this is more obvious during cathode excitation.

INTRODUCTION

The spectrochemical aspects of the magnetic field influences on the arc and therefore on the arc plasma parameters were discussed in recent years by Vukanović *et al.*¹⁻³ Nickel *et al.*⁴⁻⁶, Krasnobaeva *et al.*⁷, Lotrian and Johannin-Gilles^{8,9}, Pavlović and Mihailidi^{10,11}, etc.

The interaction of various configurations of stationary external magnetic fields (homogeneous, unhomogeneous, opposite) and the arc plasma has found the application in the spectroanalytical praxis. However, only recently has the influence of rotating magnetic field on the arc as a spectroscopical source been investigated^{11,12}.

Through results of investigations which we present here, we endeavour to enlarge the general understanding of the phenomena encountered in the arc burning under the influence of the external rotating magnetic field.

EXPERIMENTAL

The rotating magnetic field was obtained by using the device we described recently¹⁰. The current investigations presented here were carried out in the magnetic fields from 0 to 4.5 mT. Magnetic field strengths were calculated according to the measurements carried out by the Hall generator.

Carbon electrodes were put in the center position among solenoid coils. The coils were provided with 50 Hz alternating current frequency. Other experimental and operating conditions used in our investigations were the following:

* Reported on the XX. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Prague, 1977; Abstract 75.

Spectrograph	Zeiss PGS-2; diffraction grating with 561 grooves/mm; dispersion 7.4 Å/mm;
Slit	width 40; height 6 mm
Excitation	dc arc in air
arc current	9 A
open circuit voltage	220 V
Electrodes	
supporting electrode	SU 302; SU 305 Electrocarbon Topolčany
counter electrode	RW 0026; Ringsdorfwerke
electrode gap	3.5 mm
Calibration	two-step method; density transformation according to Kaiser
Exposure time	1 s pre-exposure; 1 s exposure
Electrode filling	7 mg sample containing graphite powder with the mixture of trace elements in concentrations less than 5 µg per sample, except for Zn (12 µg per sample).

The slit of spectrograph was unhomogeneously illuminated by using the quartz lens of $f=150$ mm, for the measurement of axial distribution of relative radiation intensity. Absorbance was measured and converted into the spectral line intensity along the axis at every 0.15 mm distance in the arc.

The determination of the arc plasma temperature was carried out by using the method which is based on the measurement of the intensity ratio of two spectral lines of the same ionization level. We used as a thermometric species the element zinc, determining the intensity ratio Zn 307.6 / 307.2 lines.

The determination of electron concentration in the arc plasma was carried out by using the method which is based on the measurement of intensity of spectral line of ionized and neutral atoms of the same element. We used Mg 279.6/285.2 lines.

RESULTS AND DISCUSSION

The alterations in spectral line intensities of Tl (276.7 nm), Sn (284.0 nm), Pb (283.3 nm), Ge (326.9 nm), Mg (285.2 nm), Sb (287.8 nm), Zn (307.6 nm) and Hg (253.6 nm) were observed under the influence of the external rotating magnetic field (RMF). As a measure of the spectral line intensity alteration we adopt the ratio I/I_0 (with background correction) maintaining other conditions constant) where I_0 is the intensity without the influence of the magnetic field.

The parallel measurements were carried out with two types of lower electrodes (SU 302 and SU 305) since it was found that the forms of electrodes influence the interaction of the RMF and the arc. In one series of measurements the lower electrode was used as an anode and in the second as a cathode.

From the experimental results it is obvious that for Sn, Pb and Ge, in the cathode excitation, changes in intensity ratios are noticeable and depend on the RMF strength. The maxima of enhancement of spectral line intensities correspond to the strength of the RMF in interval between 2 and 3 mT. In the case of an anode excitation no significant changes in the spectral line intensities emitted from the arc plasma in the RMF of the investigated strengths have been observed.

The highest intensity ratios I/I_0 obtained from the arc plasma and from the free-burning arc in the cathode excitation for some of the investigated elements are summarized in the following table:

Element	Wavelength nm	Ionization potential, eV	I/I ₀	
			narrow electrode	broad electrode
Tl	276.7	6.11	15.3	12.9
Pb	283.3	7.41	7.1	7.0
Ge	326.9	7.88	5.0	3.0
Sb	287.8	8.64	1.6	1.5
Zn	307.6	9.39	1.3	1.3
Hg	253.6	10.43	1.0	1.0

By comparing the ionization potentials of respective elements with the highest values of ratios I/I_0 in the cathode excitation it could be concluded that there is an obvious dependence. Namely, for the elements with the higher ionization potentials the changes of the spectral line intensities are smaller and inversely, for elements with the lower ionization potentials the changes of spectral line intensities are greater under the influence of RMF on the arc.

In addition it was found that the excitation potentials of different lines of the same element have no influence on the change of the spectral line intensities obtained from the arc under the influence of the RMF.

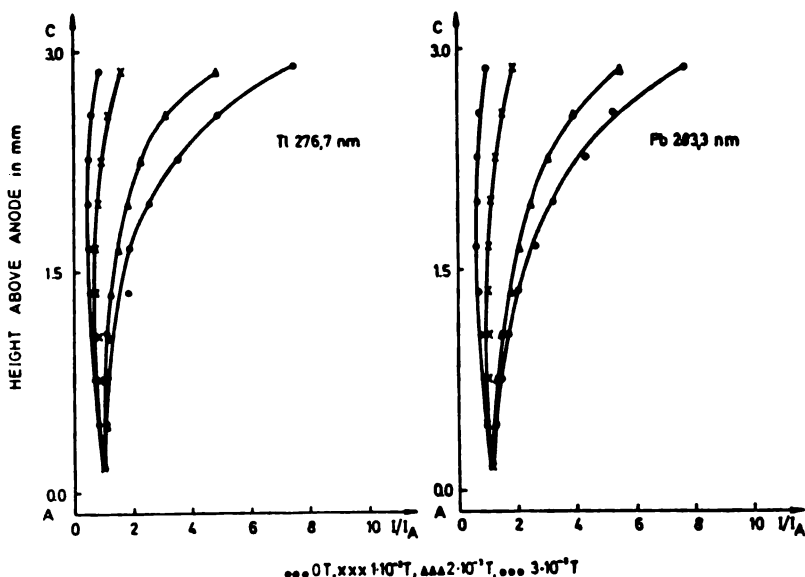


Fig. 1. Axial distributions of the relative spectral line intensities for Tl (276.7 nm) and Pb (283.3 nm) obtained from the arc with the narrow anode as a supporting electrode (SU 302). Results are presented as a function of the rotating magnetic field strength.

To explain the causes of changes in the spectral line intensities of trace elements present in an arc plasma under the influence of the RMF, we supposed that it is necessary to take into account altered conditions in distribution of particle concentrations in the plasma, as well as the distributions of temperature and electron concentration. In this paper we give the results of investigation of axial radiation intensity distributions for above mentioned elements.

In order to investigate the influence of the electrode polarity on the form of axial distribution of emitted radiation intensity, we used the supporting electrode as an anode and afterwards as a cathode. In this way the direction of axial electric field between the electrodes was altered while the direction of convection remained unchanged. In these investigations only SU 302 electrodes were used as supporting ones.

The curves of axial distributions of spectral line intensities had similar shapes for corresponding types of excitations. Therefore, here are represented only some of these curves. In Fig. 1 the axial distributions of spectral line intensities, for Tl and Pb in anode excitation are presented (the anode was a supporting electrode). The values of spectral line intensities are compared with the intensity near the anode. Results are given for the free-burning arc as well as for the arc under the influence of the RMF of different strengths. It is evident that the RMF has remarkable influence on the alteration of axial distributions. Values of I/I_A in axial direction from anode to cathode increases inasmuch as the RMF has greater strength.

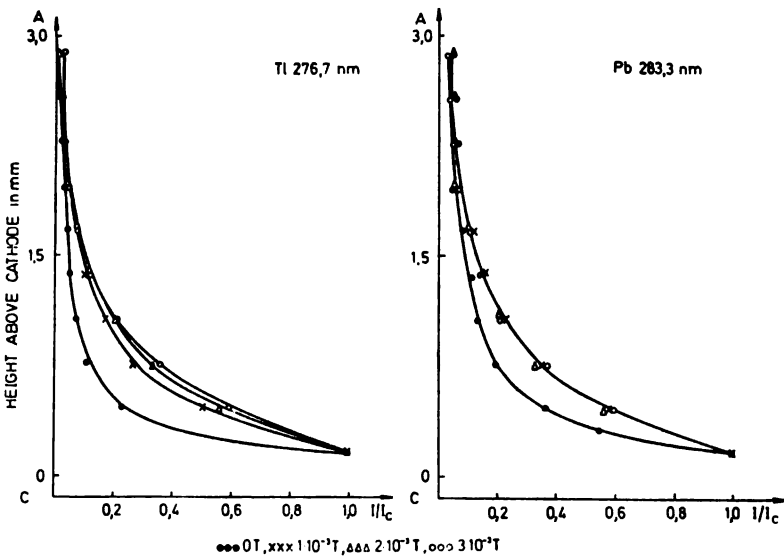


Fig. 2. Axial distributions of the relative spectral line intensities for Tl (276.7 nm) and Pb (283.3 nm) obtained from the arc with the narrow cathode as a supporting electrode (SU 302). Results are presented as a function of the rotating field strength.

If the cathode was a supporting electrode, the axial distributions of relative intensities for Tl and Pb had the shapes as in Fig. 2. Here the values of spectral line intensities were compared with that one with the anode as a supporting electrode. It is evident that even in this case, as in that one with the anode as a supporting electrode, the relative intensity is the largest in the vicinity of the cathode. Curves of similar shapes were obtained for other investigated elements. But inasmuch as the element has greater ionization potential, differences in axial distributions of relative intensities between free-burning arc and arcs under the influence of RMF will be smaller.

In addition, comparing the changes in axial distributions of different spectral lines belonging to the same element, but which are of different excitation potentials, it was found that the RMF of the respective strength has the same influence on the alteration in the axial distribution.

The curves of axial distributions of temperature and electron concentration, for anode and cathode excitation are given in Figs. 3 and 4.

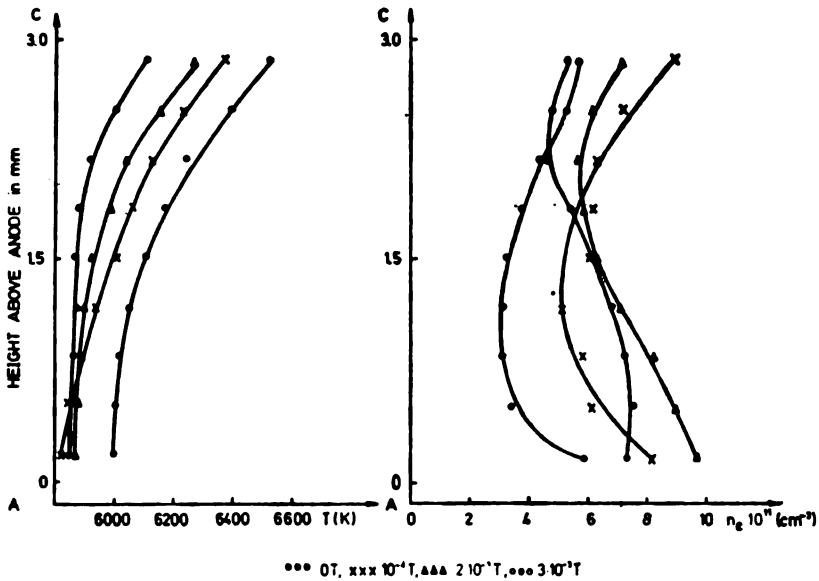


Fig. 3. Axial distributions of temperature (a) and electron concentration (b) in the arc plasma under the influence of rotating magnetic field of different strength. Arc with the narrow anode as a supporting electrode.

The curves of axial distribution of temperature in the case of anode excitation show the increase of values from anode to cathode. They are not correlated neither with axial distributions of relative spectral line intensities nor with the axial distributions of electron concentrations. Inasmuch as the RMF is stronger, the curves of axial distribution of electron concentration are more distorted. The curves of axial distributions of temperature in the case of cathode excitation show that the temperatures are lowest in the middle of electrode gap. In the vicinity of the electrode, the temperature of the arc plasma is higher.

In an earlier paper¹¹ we have found that the time dependence alteration in the spectral line intensities of investigated elements differed appreciably in RMF of higher strengths in respect to those from the free-burning arc. According to our opinion, these findings show that the evaporation processes, determining the entering of particles in the excitation zone of the arc, as well as the mass transport processes, determining the residence time of particles in the arc plasma are not the same in the free-burning arc as in the arc under the influence of RMF. From these results it was evident also that the evaporation from the electrode crater lasted longer if the broader electrode (SU 305) was used, even though the

electrode crater was loaded with the same mass of the sample as in the case of the narrow electrode (SU 302).

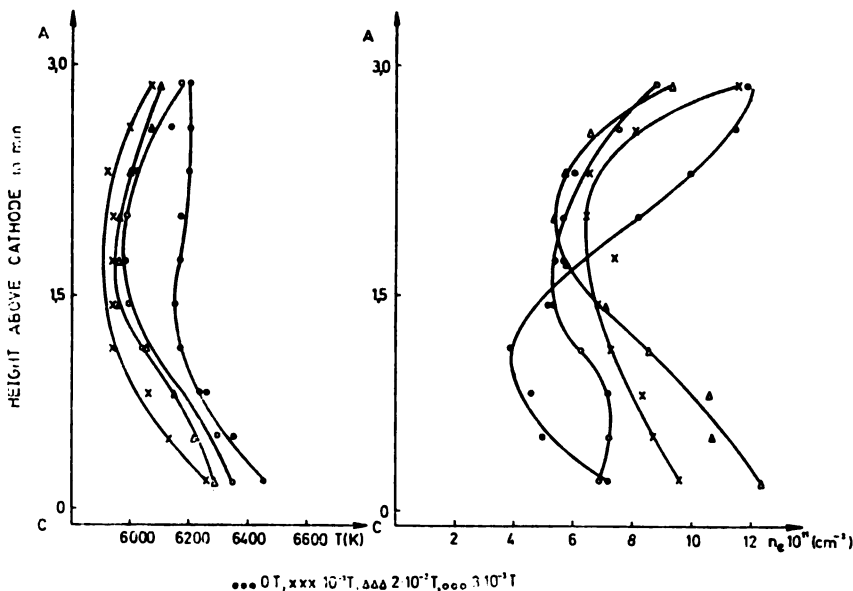


Fig. 4. Axial distributions of temperature (a) and electron concentration (b) in the arc plasma under the influence of rotating magnetic field of different strengths. Arc with the narrow cathode as a supporting electrode.

The influence of magnetic fields with other configurations (opposite, homodogeneous, unhomogeneous) on the residence time of particles in the discharge region of the dc arc was discussed in papers of Vukanović¹⁻⁸, Nickel⁴ etc, and they came to similar conclusions.

CONCLUSION

From our results of investigation we could conclude as follows:

a) Differences were noticed between the curves of axial distributions of spectral line intensities emitted from the free-burning arc and arc under the influence of RMF;

b) The influence of RMF on the spectral emission from the arc is more evident in the case of cathode excitation;

c) From the curves of axial temperature distributions it is evident that RMF decreases the temperature in the axial direction on the arc from cathode to anode comparing with temperatures in axial direction in the free-burning arc;

d) The curves of axial distributions of electron concentrations in the plasma are more distorted in arcs under the influence of RMF than in the case of free-burning arc;

e) There are no correlations between the axial distributions of spectral line intensities and corresponding distributions of temperature and electron concentration, neither in the free-burning arc nor in arc under the influence of RMF;

f) The spectral emissions from cathode region of the arc are higher in comparison with the ones from the anode region, both in cathode and anode excitation. This is more evident in the cases when the RMF was applied.

Acknowledgment: The authors are greatly indebted to the Republic Scientific Research Fund of Serbia for financial support.

ИЗВОД

УТИЦАЈ СПОЉАШЊЕГ ОБРТНОГ МАГНЕТСКОГ ПОЉА НА АКСИЈАЛНЕ
РАСПОДЕЛЕ ПАРАМЕТАРА ЛУЧНЕ ПЛАЗМЕ

БОШКО В. ПАВЛОВИЋ И ТАТЈАНА А. МИХАИЛИДИ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

Испитиване су промене аксијалних расподела интензитета спектралних линија Zn, Mg, Sn, Tl, Sb и Pb, затим аксијалне расподеле температура и електронских концентрација у плазми слободно-горећег лука и лука под утицајем спољашњег обртног магнетског поља индукције до 30 mT. Испитивања су вршена за услове анодне и катодне екситације. Највеће промене у интензитетима линија су констатоване у катодној области лука. Утицај обртног магнетског поља на параметре лука и интензитета спектралних линија је израженији приликом катодне екситације.

(Примљено 21. новембра 1977; ревидирано 8. фебруара 1978)

REFERENCES

1. V. M. Vukanović, V. M. Georgijević, *Z. Anal. Chem.*, **225**, 137 (1967)
2. V. M. Vukanović, V. M. Georgijević, D. D. Vukanović, M. S. Todorović, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 555 (1969)
3. V. M. Vukanović, *Izvest. Bulgar. Akad. Nauk, Ser. fiz.*, **21**, 91 (1971)
4. H. Nickel, D. F. Leushacke, D. Lummerzheim, *Z. Anal. Chem.*, **247**, 196 (1969)
5. D. F. Leushacke, H. Nickel, *Spectrochim. Acta*, **26B**, 391 (1971)
6. H. Nickel, R. Scheeps, *Acta XVII Colloq. Spectry Internat.*, Firenze, 1973, Vol. I, p. 16
7. N. Krasnobaeva, J. Charizanov, Z. Zadgorska, *Spectrochim. Acta*, **24B**, 473 (1969)
8. J. Lotrian, A. Johannin-Gilles, *Ibid.*, **24B**, 479 (1969)
9. J. Lotrian, A. Johannin-Gilles, *Ibid.*, **28B**, 23 (1973)
10. B. Pavlović, T. Mihailidi, *J. Eng. Phys.*, **12**, 5 (1976)
11. B. Pavlović, T. Mihailidi, *Appl. Spectry*, **30**, 442 (1976)
12. N. V. Buyanov, V. P. Zamaraev, A. K. Tumanov, „*Povyshenie tochnosti spektral'nogo analiza magnitnoi stabilizatsiei*“, Moscow 1971.

COOLING OF THE PERIPHERAL ARC PLASMA ZONES AND THE RADIATION DENSITY DISTRIBUTIONS IN THE ARC*

BOŠKO V. PAVLOVIĆ and DRAGANA V. PETROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 21 November 1977; revised 8 February 1978)

The investigation of the radial and axial distributions of temperature, electron pressure and spectral line intensity in a 9 A dc arc, burning in vertical water-cooled tubes of different diameters, was performed. These distributions were examined both with the anode and the cathode as the lower electrode. On the basis of determination of the radiation density distribution, with the background correction of elements (Ti, Pb, Mg, Sn, Zn, Cd) present in traces in the plasma, it could be concluded that axial distribution of temperature and electron pressure are not correlated with the spectral line intensities. These findings were compared with results of radial distributions in the middle of the electrode gap. The complexity of the processes in the arc plasma, as well as its unhomogeneity point out the importance of the transport phenomena which influence on the particle distribution and therefore on the arc plasma radiation.

INTRODUCTION

The conditions of the arc burning in vertical tubes of small diameters are not the same as in the case of the free-burning arc whose plasma is not restricted with the walls of tubes. The applications of such and similar wall-stabilized arcs were initially restricted to physical investigations, although the stabilized arc was described in spectrochemical literature¹⁻³.

In previous papers⁴⁻⁶ we have shown that the intensities of the spectral lines emitted from the arc plasma depend on the conditions of excitation in the free-burning arc and the arc in tubes. Further, we have found that it is possible to calculate theoretically the radial temperature distribution in the arc plasma by applying the Elenbaas-Heller equation assuming that LTE conditions are fulfilled in the investigated plasma. For these calculations the values of thermal and electrical conductivities of the arc plasma were to be known.

In the present paper we consider at one side the radial and axial distribution of temperature and electron concentration, and at the other, the changes of spectral line intensities of some trace elements excited in arcs burning in tubes of different diameters.

EXPERIMENTAL

The experimental and operating conditions used in our experiments were:
Spectrograph Zeiss PGS-2; diffraction grating 651 grooves/mm; dispersion 7.4 A/mm

* Reported on the XX. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Prague, 1977; Abstract 77.

Slit	for radial distributions a Dove prism was used to turn by 90° the arc image at the slit whose width was 40 μm and height 14 mm; for axial distributions the width of slit was also 40 μm, but the height only 4 mm
Excitation in air	
Arc current	9 A dc
Electrodes	SU 302, Electrocarbon Topolčany; RW 0026, Ringsdorfwerke
Electrode gap	4 mm
Emulsion	Ilford N 30
Calibration	two-step method; density transformation according to Kaiser
Exposure	1 s pre-exposure; 2 s exposure
Electrode filling	10 mg sample consisting of graphite powder with the mixture of trace elements (Ti, Pb, Mg, Sn, Zn, Cd) in concentration below 10 μg/g of powder

The temperature and the electron concentration distributions were experimentally determined according to the already described method⁴.

RESULTS AND DISCUSSION

The investigations of the axial distribution of temperature, electron concentration and radiation density were carried out under the same conditions as those for the radial distributions described earlier⁷. The axial distributions indicate that in the neighbourhood of electrodes, the increase of temperature, electron concentration and particle density can be observed. In the short arcs, when the gap is less than 2 mm, the influence of electrodes is remarkable on the axial distributions. It was also found that the polarity of lower or upper electrode can exert a marked influence on the arc temperature and thus on the other arc plasma parameters. Therefore, in order to investigate the influence of the electrode polarity on the form of axial distribution of emitted radiation intensity, we used the supporting electrode as an anode, and afterwards, as a cathode. This way, the direction of axial electric field between electrodes was altered while the direction of convection remained unchanged.

Diagrams of the axial distributions of the relative intensities, normalized to the cathode, with respective axial distributions of temperature and electron concentrations are given in Figs. 1 and 2. In Fig. 1 the results are presented obtained with the anode as a supporting (lower) electrode. The diagrams show that the relative intensities are the largest in the vicinity of cathode. The convexity of these curves is more distinguished in the case of the free-burning arc. The curves of axial distributions of temperature and electron concentrations show the decrease of values from cathode to anode and are not correlated with axial distributions of relative spectral line intensities.

In Fig. 2 are the corresponding results with the cathode as a supporting electrode. The diagrams of axial distributions of relative intensities, normalized to the cathode, show that in this case, as the previous one with the anode as a supporting electrode, the relative intensities are the largest in the vicinity of the cathode. The values of I_{rel} decrease toward the anode and they are least in the anode vicinity. Besides, they are less altered in axial direction from cathode to anode, in arcs burning in narrower tubes. The slopes of curves in the anode region are sharper in the cases when arcs were burning in tubes.

The curves of axial temperature distribution show the increase of values from anode to cathode, which differs from the behaviour of the curves of electron density.

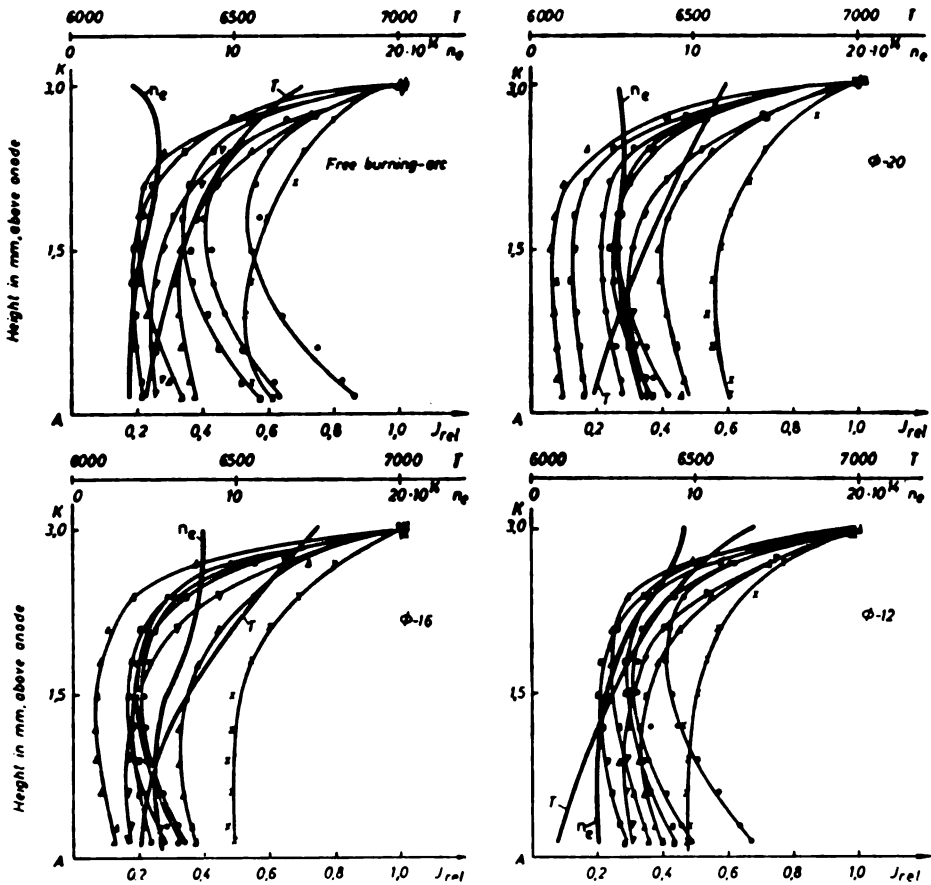


Fig. 1. Axial distribution of the relative spectral line intensities with respective axial distributions of temperature (T) and electron concentration (n_e) obtained with the anode as a supporting (lower) electrode. Δ — Sb 287.8 nm, \blacktriangle — Tl 276.7 nm, \blacksquare — Pb 283.3 nm, \circ — Mg 285.2 nm, \bullet — Sn 284.0 nm, \times — Zn 307.6 nm, \blacktriangledown — Cd 326.1 nm, \square — Ge 326.9 nm. Temperatures are in kelvins, electron concentrations in cm^{-3} .

From the ratios of relative spectral line intensity values ($I'_{20}, I'_{16}, I'_{12}$) in the axial direction, and from those of the free-burning arc (I') for the anode and cathode excitation, it is evident that in the vicinity of the anode, the field of dissipation of $I'_{20}/I', I'_{16}/I'$ and I'_{12}/I' -values became narrower along with the decreasing of tube diameter. Taking into consideration that an arc burning in a narrower tube has more uniform axial distribution of the spectral line intensities, one could conclude that in this case the distribution of particles in the arc plasma must be more homogeneous.

Since the radial and axial distributions of temperature, and electron concentration in the arc plasma are changing when the arc burns in tubes of different diameters (12, 16, and 20 mm), it could be expected that these altered conditions contribute

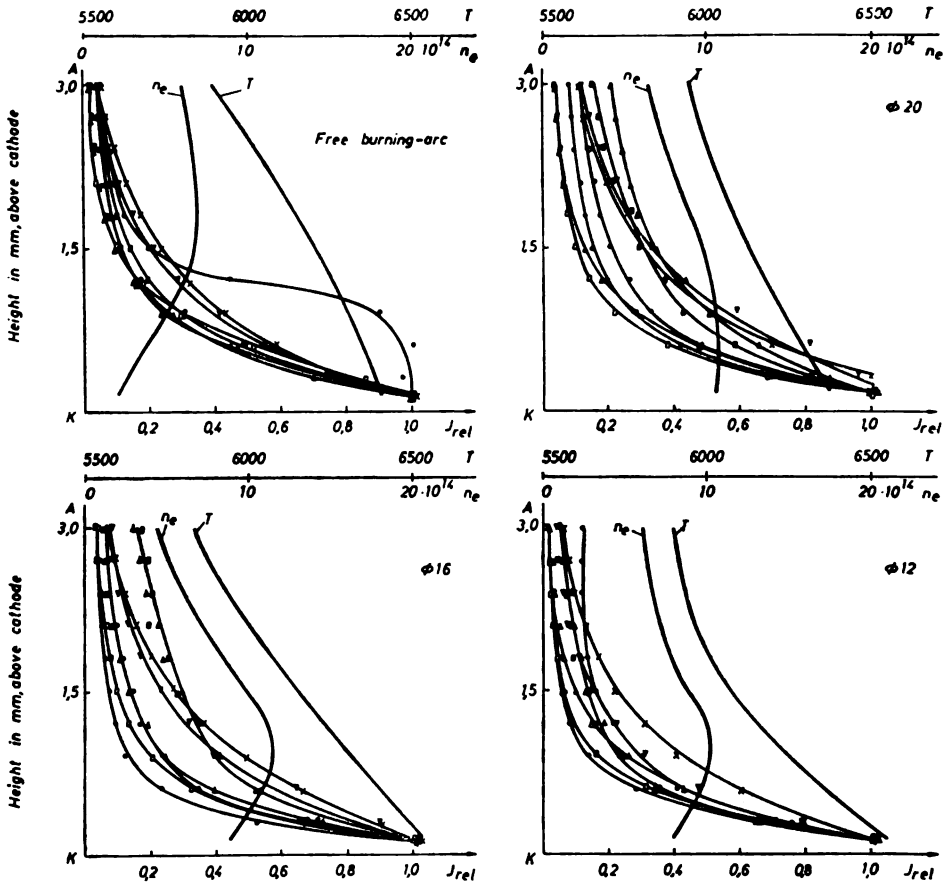


Fig. 2. Axial distribution of the relative spectral line intensities with respective axial distributions of temperature (T) and electron concentration (n_e) obtained with the cathode as a supporting (lower) electrode. Marking and dimensions same as in Fig. 1.

to the change of the integral spectral emission, although the arc current remains constant (9 A). Namely, the intensities of spectral lines obtained from the free-burning arc emission could not be the same as those from the arc whose peripheral zones are cooled. This was experimentally confirmed and described⁴.

CONCLUSION

Comparing the axial distribution of arc plasma parameters (T , n_e) with the trend of corresponding axial distributions of spectral line intensities, obtained by using free-burning arc and arcs in 12, 16, and 20 mm diameter tubes, either

for cathode or anode excitation, one could conclude that temperature and electron concentration do not exert a dominant influence on the axial distribution of spectral line intensities. There is no evident correlation between these parameters and spectral line intensities. The same conclusions stand for radial distributions. Taking into consideration that an arc burning in narrower tubes has a more uniform axial distribution of the spectral line intensities, one can conclude further that this is the consequence of a more homogeneous distribution of particles in the arc plasma.

From our result the enhancement of radiation emitted from the cathode vicinity zones of arc is apparent. The altered conditions of the arc discharge, owing to the application of tubes, do not influence significantly the form of curves of axial distributions of spectral line intensities. These findings point out that the cooling of peripheral arc plasma zones do not contribute dominantly to the axial distribution of spectral line intensities. Meanwhile, the restricted convection contributes to the more homogeneous distribution of particles.

Acknowledgement. The authors are greatly indebted to the Research Fund of the S.R. of Serbia for the financial support.

ИЗВОД

ХЛАЂЕЊЕ ПЕРИФЕРНИХ ЗОНА ЛУЧНЕ ПЛАЗМЕ И ИСПИТИВАЊЕ РАСПОДЕЛЕ ГУСТИНЕ ЗРАЧЕЊА У ЛУКУ

БОШКО В. ПАВЛОВИЋ и ДРАГАНА В. ПЕТРОВИЋ

Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду

На основу испитивања густине зрачења смитованог из лука који гори у вертикалним цевима хлађеним водом а пречника 12, 16 и 20 mm, установљено је да аксијалне расподеле интензитета спектралних линија испитиваних елемената (Tl, Pb, Mg, Sn, Zn, Cd) нису у корелацији са одговарајућим аксијалним расподелама температуре и концентрације електрона у лучној плазми. Ова појава је последица измењених услова транспорта честица као и ограничавање слободне конвекције у луку.

(Примљено 21. новембра 1977; ревидирано 8. фебруара 1978)

REFERENCES

1. P. W. J. M. Boumans, „*Theory of Spectrochemical Excitation*“, Hilger and Watts, Ltd., London 1966
2. G. Holdt, E. Hoffmann, *Z. Anal. Chem.* **225**, 114 (1967)
3. J. F. Bott, *J. Quant. Spectry, Radiative Transfer*, **6**, 807 (1966)
4. B. Pavlović, D. Petrović, N. Ikonomov, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **38**, 419 (1973)
5. N. Ikonomov, B. Pavlović, D. Petrović, *Fizika*, **6**, 225 (1974)
6. B. Pavlović, D. Petrović, N. Ikonomov, *J. Eng. Phys.*, **11**, 5 (1974)
7. D. Petrović, N. Ikonomov, B. Pavlović, *XVIII Colloq. Spectr. Intern.*, Grenoble 1975, *Communications*, Vol. III, p. 939

УТИЦАЈ НАЧИНА ПРИПРЕМАЊА УЗОРАКА НА
РЕПРОДУКТИВНОСТ СПЕКТРОХЕМИЈСКЕ МЕТОДЕ АНАЛИЗЕ
ТРАГОВА У МАГНЕЗИЈУМ-ОКСИДУ

СРБОБРАН Р. РАЈИЋ, НЕВЕНКА М. БОСОВИЋ и МИРОСЛАВА Д. ДМИТРОВИЋ

*Институт за Технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франке Дејереа 86,
11000 Београд*

(Примљено 6. јуна 1977; ревидирано 13. фебруара 1978)

Узорци магнезијум оксида који су садржавали исте концентрације трагова неколиких елемената добијени су жарењем магнезијум-нитрата, магнезијум-хидроксида и магнезијум-карбоната. Методом испаравања смо пратили примесе и констатовали да оне не испаравају исто из узорака добијених на различите начине. Услед тога је репродуктивност и осетљивост различита за трагове у све три врсте узорака.

Познато је да у спектрохемијској анализи трагова стандарди и узорци треба да буду истог хемијског састава како би утицаји на интензитете спектралних линија услед различитог хемијског састава били исти. Састав материјала за анализу има два крајња ефекта на спектрохемијску анализу: неке супстанце јако повећавају шум у близини линија трагова или се преклапају линије основне компоненте и примеса, а друге супстанце смањују шум и појачавају интензитете спектралних линија примеса (као што делују алкалне соли на многе елементе). Ови утицаји су уочени у многим радовима, а међу првима их је уочио Webb¹.

Мање су пажње посветили спектрохемичари понашању примеса у хемијски истим, али кристалохемијски различитим узорцима. Разлике испаравања примеса постоје под истим условима рада, и у интензитетима њихових спектралних линија у материјалима истог хемијског састава и различитих кристалохемијских особина².

Код неких врста узорака, интензитети спектралних линија примеса зависе и од осталих особина материјала, чак и код узорака чији су хемијске и кристалохемијске особине исте. Такав случај се јавља код магнезијум-оксида и неких других материјала. Оксиди магнезијума добијени од различитих материјала који су били полазни, имају различите неке физичке и физичко-хемијске особине, као на пример специфичне површине. Ове особине имају утицај на понашање примеса у оксидним материјалима, што је предмет нашега рада.

ЕКСПЕРИМЕНТИ

Апаратуре: Спектрограф Jarrell Ash 3.4 m
БЕТ апаратура за мерење специфичних површина
Испаривач направљен у Институту.

Узорци: Да би смо извршили испитивање понашања примеса у магнезијум-оксиду различито припремљених, ми смо одстихих полазних металних комада направили магнезијум-оксид на следеће начине:

1. Комад чистог метала растваран је у 1:1 азотној киселини. У раствор су увете одређене количине стандардних раствора елемената које смо испитивали. Основни стандард је упарен, загреван постепено на плочи, на којој се делимично почиње да разлаже магнезијум-нитрат, а потпуно разлагање нитрата до оксида постиже се жарењем у пећи.
2. Други део метала третиран је на исти начин као и претходни, али је киселом раствору додаван амонијак да се добије магнезијум-хидроксид. Раствор је упараван, а затим се, жарењем хидроксид преведен у магнезијум оксид, а потом,
3. Магнезијум-карбонату су додавани стандардни раствори елемената које смо испитивали, а затим је узорак сушен и жарен у пећи до оксида.

Узорци магнезијум-оксида су затим припремани за снимање. Снимали смо узорке MgO, али смо тим истим узорцима додали и оне соли које се уобичајено користе за повећање детектабилности примеса као NaF, Ga₂O₃ и графитни прах, а затим смеше које смо припремили снимали смо под истим условима као и претходне. Спектралне линије примеса, у свим узорцима које смо снимили микрофотометрирали смо.

За испитивање испаравања примеса из магнезијум-оксида на контролисаним високим температурама користили смо испаравач. Узорци магнезијум-оксида једнаких количина примеса, одмеравани су и уношени у кратер графитне електроде. Димензије кратера су биле: дубина 6 и пречник 4 mm. Електроде које садрже узорке жарене су до 1800° на испаривачу електроотпорно. Температура је контролисана оптичким пиетрометром. На посебном металном држачу, хлађеном водом, налазила се друга графитна електрода. Она је била обрађена тако да је имала равну површину. На растојању од 4 mm од електроде са узорком, изнад ње, постављена је ова електрода да би елементи, односно њихова једињења после испаравања на високој температури из доње, носеће електроде, могли да се кондензују. После кондензовања се елементи, трагови, одвојени од основе, снимају на спектрографу.

Када се постигне жељена температура електроде са узорком, он се на тој температури држи још 90 s, што је експериментом нађено да је оптимално време испаравања.

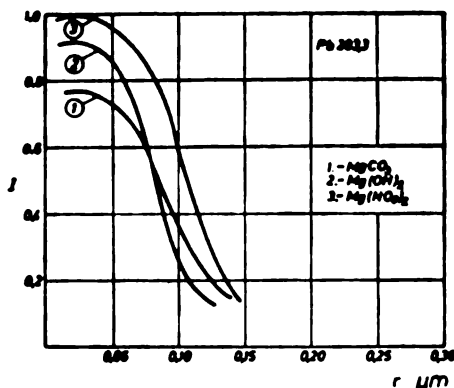
Из спектра добијених снимањем електрода са кондензатом може се закључити какве сличности и разлике има у испаравању примеса из узорака магнезијум-оксида различитог порекла, и то и за оне без и оне узорке којима су додаване друге соли ради повећања испаравања.

Специфичне површине магнезијум-оксида различитог порекла мерење су ВЕТ апаратом.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Ако постоје разлике у испаравању примеса из основне компоненте — оксида магнезијума добијеног на различите начине — оне се могу изучавати на различите начине. Један од начина јесте испитивање испаравања примеса из материјала који су класирани према величини зрна испитиваних материјала. Мерење интензитета спектралних линија примеса за сваку класу зрна приказује се графички. За то се узорак сеје и фракције зрна одређеног опсега се одвајају. Свака фракција је снимана на спектрографу. Спектралне линије примеса у свим узорцима су измерене и интензитети линија су приказани у функцији величине зрна. Општа је правилност да са повећањем величине зрна опада интензитет спектралне линије сваке примесе. Ову појаву је уочио и Русанов⁸. У нашим испитивањима је оваква појава потврђена за узорке који су припремљени на различите начине. Наша су испитивања показала да је код свих примеса интензитет линије највећи код узорака који су припремљени од магнезијум-нитрата, и да је овакав редослед исти за све елементе примесе, што се може видети у сликама 1—3.

За спектрохемијску анализу је важно и релативно испаравање основе у односу на испаравање примеса, а које се појављује у спектрохемијској пракси. Ми смо узорке које смо испитивали снимали под истим условима на спектро-

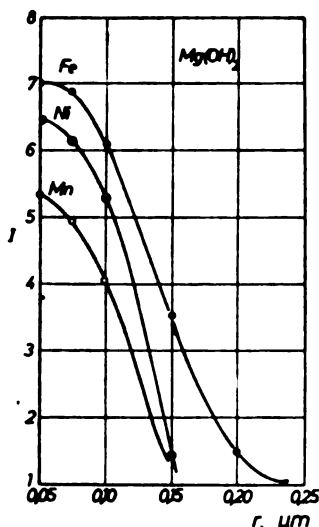


Слика 1. Figure

Зависности интензитета линија олова у оксидима различитог порекла од величине зрна

Dependence of line intensities of lead in oxides with different pretreatment as function of grain size

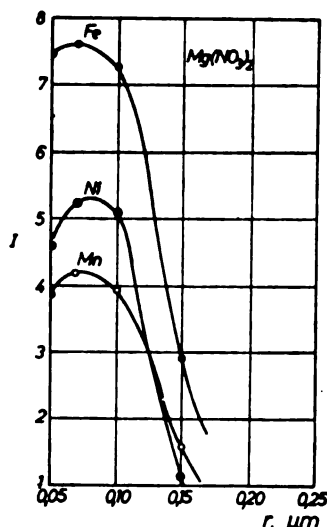
графу и микрофотометрирали смо спектралне линије примеса и линију магнезијума код 278 nm. Релативно испаравање примеса у односу на магнезијум приказивали смо као разлике апсорбанција линија (слике 4 и 5). Показало се да се разлике појављују код свих узорака и да се релативно испаравање може поделити у три групе:



Слика 2. Figure

Зависност интензитета линија гвожђа, никла и мангана од величине зрна MgO добијеног од Mg(OH)₂

Dependence of line intensities of iron, nickel and manganese on the grain size of MgO obtained from Mg(OH)₂



Слика 3. Figure

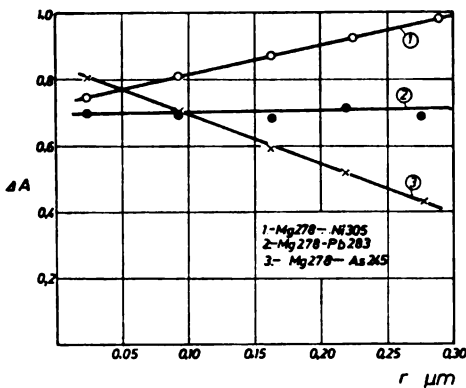
Зависност интензитета линија гвожђа, никла и мангана од величине зрна MgO добијеног од Mg(NO₃)₂

Dependence of line intensities of iron, nickel manganese on the grain size of MgO obtained from Mg(NO₃)₂

1. Нема разлике у испаравању примеса и магнезијума у једносмерном луку. Разлика апсорбација је једна хоризонтална линија која се прекида када је испаравање примесе завршено. Оваква зависност се јавља код већег броја линија, а најтипичнија је код линија Mg 278 и Pb 283 nm.

2. Код неких елемената имамо пораст разлика апсорбација са повећањем зрна. Такав је случај код пара линија Mg 278 — Ni 305 nm. Оваква појава указује да магнезијум брже испарава у луку када су зрна испитиваног материјала већа.

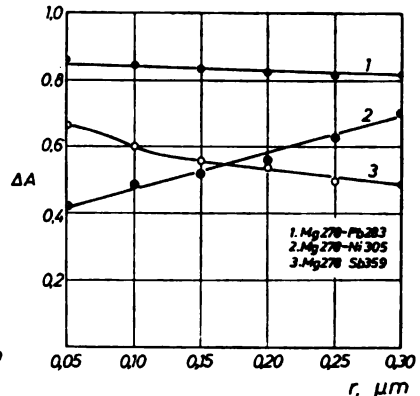
3. Обрнут случај од претходног јавља се код елемената који лако испаравају. Разлике апсорбација линија опадају са повећањем зрна. Овде примесе брже испаравају са повећањем зрна него основни материјал.



Слика 4. Sigure

Разлика апсорбација линије Mg 278 nm и линија Pb 283, Ni 305 и Sb 359 nm у функцији величине зрна MgO добијеног од $Mg(NO_3)_2$

Difference of absorbances between the line Mg 278 nm and the lines Pb 283, Ni 305, and Sb 359 nm in MgO obtained from $Mg(NO_3)_2$



Слика 5. Figure

Разлике апсорбација линија Mg 278 nm и линија Ni 305, Pb 283 и As 245 nm у функцији величине зрна MgO добијеног од $Mg(OH)_2$

Difference of absorbances between the line Mg 278 nm and the lines Pb 283, Ni 305, and As 245 nm in MgO obtained from $Mg(OH)_2$

За спектрохемијску праксу су ова испитивања важна и зато што могу имати значаја на репродуктивност и тачност методе. Како стајањем прашкасти стандарди мењају величину зрна, некада се она повећавају, па ће у односу на новоприпремљени узорак зрна стандарда имати другу крупноћу. Тиме се и објашњавају промене интензитета код стандарда стајањем. Разлози за овакво понашање примеса у спектрохемијској анализи су различити, а кристалохемијске промене су свакако најважнији разлог.

Испитивање испаравања примеса на контролисаним температурама на испаривачу показало је да примесе не испаравају на исти начин из узорака припремљених на различите начине. Испаравање трагова је различито не само код узорака магнезијум-оксида, него и код узорака оксида којима су додане нове компоненте које су спектрохемијској анализи служе као уједначивачи као што је натријум-флуорид. Примесе испаравају за најкраће време из узорака који су добијени од магнезијум-нитрата. Интензитети линија трагова су највећи за трагове у магнезијум-оксида добијеног од магнезијум-нитрата, што се види из таблице I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Интензитетни линија примеса кондензованих на графитним електродама после испаравања на 1800° из узорака MgO различитог порекла

Line intensities of trace elements condensed on graphite electrodes after evaporation at 1800° from samples with different pretreatment

MgO од from	линија, nm, line			
	Cu 327	Ag 328	Pb 283	In 325
MgCO ₃	9,0	2,1	N D	2,2
Mg(NO ₃) ₂	11,2	4,4	1,8	6,5
Mg(OH) ₂	7,9	2,5	1,6	4,0

N D = Није детектовано — not detected

Испаравање трагова из узорака којима је додавана нова компонента је различито од претходног. Додате компоненте утичу с једне стране на хемијске реакције у електроди на високим температурама, а и на друге карактеристике материјала и трагова. Неки од ових резултата приказани су у табlici II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Интензитетни линија примеса кондензованих на графитним електродама после испаравања на 1800° из узорака MgO различитог порекла којима је додатан NaF (16%).

Line intensities of trace elements condensed on graphite electrodes after evaporation at 1800° from samples with different pretreatment, with added 16% of NaF

MgO од from	линија, nm, line			
	Cu 327	Ag 328	Pb 283	In 325
MgCO ₃	8,1	2,5	N D	2,0
Mg(NO ₃) ₂	6,5	3,1	1,65	3,4
Mg(OH) ₂	2,9	2,6	1,65	2,9

N D = није детектовано — not detected

Као закључак се може узети да примесе испаравају различито из узорака магнезијум-оксида који су добијени од различитих полазних материјала. Треба додати још да су и специфичне површине ових узорака различите, а најмања је за оксид добијен од магнезијум-нитрата. Границе детекције примеса у магнезијум-оксиду су различите за сваку од три врсте узорака различитог порекла. Репродуктивност при одређивању примеса такође зависи од тога који је оксид анализиран.

Да не би било разлика које потичу од оксида различитог порекла, најбоље је и узорке и оксид магнезијума који служи за стандарде, превести у нитрат и затим жарењем поново добити оксид. Особине материјала би биле исте, па би и грешке анализа биле смањене.

Уситњени прах магнезијум-оксида, било стандарда или узорака, временом мења величину зрна. О томе такође треба водити рачуна код анализе трагова у магнезијум-оксиду.

S U M M A R Y

INFLUENCE OF THE SAMPLE PREPARATION METHOD ON THE REPRODUCIBILITY OF SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF TRACES IN MAGNESIUM OXIDE

SRBOBRAN R. RAJIĆ, NEVENKA M. ČOSOVIĆ and MIROSLAVA D. DMITROVIĆ

Institute of Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, 86 Franchet d'Esperey str., YU-11000 Belgrade

Samples of magnesium oxide, containing equal trace concentrations of Mn, Fe, Ni, Cu, As, Ag, In, and Sb were prepared by heating of $Mg(NO_3)_2$, $Mg(OH)_2$ or $MgCO_3$. It was found that the evaporation of these elements from magnesium oxide in a d.c. arc depends to some extent on the way of the sample preparation. This leads to different reproducibilities and sensitivities of determination of these elements. In analytical practice it is therefore essential that both the sample and the standard pass the same sequence of sample pretreatment.

(Received 6 June 1977; revised 13 February 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Webb, *Nature*, **139**, 248 (1937)
2. С. Маринковић, *Докторска дисертација*, Прородно-математички факултет, Београд, 1961
3. А. К. Русанов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **11**, 303 (1947)
4. О. П. Семенова, *Ibid.*, **9**, 715 (1945)

КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ УЛТРАМИКРО-КОЛИЧИНА Cu(II)
КАТАЛИТИЧКОМ ОКСИДАЦИЈОМ 1-АМИНО-2-НАФТОЛ-4-СУЛФО-
КИСЕЛИНЕ ВОДНИКПЕРОКСИДОМ

РАНГЕЛ П. ИГОВ

*Природно-математички факултет Универзитета у Приштини,
38000 Приштина*

и

ВИЛИМ Ј. ВАЈАНД

*Природно-математички факултет Универзитета у Београду,
11001 Београд*

(Примљено 20. фебруара 1978)

Предложена је нова каталитичка реакција и разрађена кинетичка метода за одређивање ултрамикро-количина Cu(II) у раствору на основу његове каталитичке активности при оксидацији 1-амино-2-нафтол-4-сулфо-киселине водоникпероксидом. При оптималним условима (АНСК- $1,5 \cdot 10^{-3} M$, H_2O_2 — $0,2 M$, pH — $4,8$) осетљивост методе износи $5 \cdot 10^{-8} M$ Cu(II) . Релативна грешка се креће од $4,3$ до $12,8\%$ за интервал концентрација $4 \cdot 10^{-7}$ до $7 \cdot 10^{-8} \text{ g/ml}$ Cu(II) . Изведене су кинетичке једначине за каталитички и некаталитички процес. Испитан је утицај извесног броја страних јона на основу чега се може проценити селективност предложене реакције. Већи број од њих практично не мења брзину каталитичке реакције. Цитрат, EDTA и $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ инхибирају реакцију, док Fe^{3+} и Pd^{2+} је катализују.

Постоји око тридесетак реакција на бази којих су разрађене кинетичке методе за одређивање микро и ултрамикро количина Cu(II) у раствору¹⁻³. Највећи број од њих се заснива на оксидацији органских супстанци водоникпероксидом. У свим овим реакцијама Cu(II) има улогу катализатора.

У овом раду предложена је нова каталитичка реакција и разрађена метода за одређивање ултрамикроколичина Cu(II) у раствору у опсегу концентрација од $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/ml}$. Оксидацијом 1-амино-2-нафтол-4-сулфо-киселине (АНСК) водоникпероксидом у слабокиселој средини у присуству ацетатног пуфера добива се оранж-жуто обојени производ. Реакција тече релативно споро и може се катализовати малим количинама купри јона.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенси: $2 M$ H_2O_2 припремљен је од 30% H_2O_2 р.а. „Merck“. Дестилована сирћетна киселина и натријум хидроксид р.а. „Merck“ коришћени су за припремање ацетатних пуфера. $1,5 \cdot 10^{-3} M$ АНСК припремљена је тачним одмеравањем чистог препарата, који је синтетизован из х.ч. β -нафтола⁴. Овај раствор током рада треба да буде увек свеже припремљен.

* Одмери се 180 mg АНСК, 2 g CH_3COONa и раствори у 50 ml редестиловане воде. Сама киселина у води је тешко растворна.

Раствор Cu(II) — $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ g/ml}$ припремљен је од $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ р.а. „Merck“. Његова тачна концентрација одређена је електрогравиметријски из концентрованијег раствора. За припремање реагенса и извођење експеримента употребљавани су редестиллована вода и полиетиленски судови.

Апаратура: За праћење брзине реакције, односно апсорбације (A) у функцији времена (t) употребљен је Lange-ов фотоколориметар модел Ј на коме смо доградили систем за термостатирање реакционе смеше^{5,6}. Ради одржавања константног напона фотоколориметар смо напајали електричном струјом преко магнетног стабилизатора Тип AR 20 IEV-Љубљана са излазним напонам $220 \pm 1\%$, што при раду приликом примене методе отклона своди грешку мерења на минимум. Дебљина апсорпционог слоја радне кивете износи 25 mm. При раду је употребљен зелено-плави филтар са апсорпционим минимумом на 500 nm. За мерење рН вредности испитиваних раствора коришћен је „Radiometer Type PHM 29b“ са употребом комбиноване (стаклено-каломелове) електроде, GK 2311C. За непрекидно термостатирање потребних реагенса и растварача употребљен је термостат са воденим омочачем „Сутјеска“. Ради провере чистоте редестилловане воде мерен је њен електрични отпор кондуктометром MA 5960 IEV-Љубљана.

Методика: Одмеравање реагенса у нормалном суду од 50 ml вршено је следећим редоследом: АНСК, ацетатни пуфер (5 ml), катализатор и вода до одређене висине. Затим се реакциона смеша термостатира 5 минута, дода водоникпероксид и вода до марке и брзо измеша. Овим се раствором испере радна кивета, затим напуни и мери A у функцији t сваког минута у току 10 минута. Уместо брзине реакције мерена је њој пропорционална величина dx/dt ,

$$\frac{dA}{dt} = \epsilon l \frac{dx}{dt},$$

где су x — концентрација производа оксидације, ϵ — коефицијент апсорпције и l — дебљина апсорпционог слоја. У моменту додавања водоникпероксида укључи се хронометар. Током мерења мењана је у одређеном интервалу почетна концентрација сваке од реагујућих компоненти, док су почетне концентрације осталих учесника у реакцији остале непромењене.

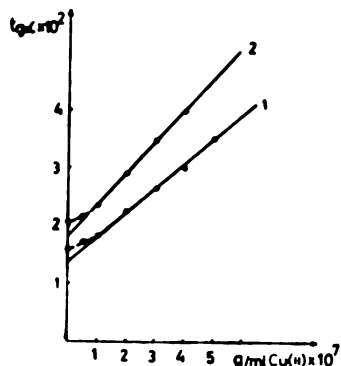
Концентрације реагујућих супстанци после мешања биле су следеће: $1,5 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ АНСК, $0,02$ — $0,5 \text{ M}$ H_2O_2 , $5 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/ml}$ Cu(II) . Праћење брзине реакције вршено је на температури од $20 \pm 0,1$ и $25 \pm 0,1^\circ$.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Реакција оксидације АНСК водоникпероксидом катализује се растворљивим једињењима бакра, која при дисоцијацији дају Cu(II) јоне и њена брзина је пропорционална са концентрацијом катализатора. У опсегу концентрација од $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/ml}$ Cu(II) постоји линеарна зависност између брзине каталитичке реакције ($\text{tg } \alpha$) и концентрације бакра (сл. 1). Праве 1 и 2 на слици 1 служе као калибрациони графикон за одређивање непознатих количина Cu(II) у поменутом опсегу концентрација. Права 2 је нешто стрмија па према томе и погоднија за употребу од праве 1. Када се реакција одиграва при оптималним условима ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ АНСК, $0,2 \text{ M}$ H_2O_2 , $4,8 \text{ pH}$) најмања количина катализатора која се практично може одредити износи $5 \cdot 10^{-8} \text{ g/ml}$ Cu(II) . Због линеарне зависности између брзине каталитичке реакције и концентрације катализатора, реакција је првог реда у односу на Cu(II) .

Установљено је да између апсорбације индикаторске супстанце и времена одигравања реакције постоји практично линеарна зависност у току првих 5—10 минута. То омогућава примену диференцијалне варијанте тангенсне методе за обраду кинетичких података. Тангенс угла ($\text{tg } \alpha$) нагиба праволинијског дела кинетичке криве у координатном систему $A-t$ пропорционалан је брзини реакције (dx/dt).

Из приложених графика на сликама 2 и 3 може се видети да реакциона брзина у присуству катализатора пролази кроз веома развучен максимума



Слика 1. Figure

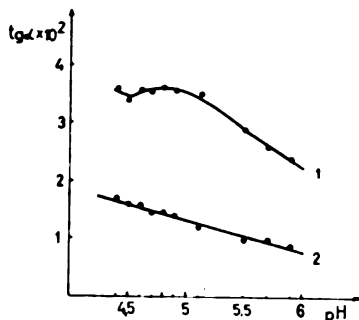
Зависност брзине реакције од концентрације Cu(II) .
Dependence of the reaction rate on Cu(II) concentration.

$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ АНСК, $0,2 \text{ M}$ H_2O_2 , $\text{pH} = 4,8$.

1-За 20° , For 20°C

2-За 25° , For 25°C

мум, од pH 4,6 до 5,1 односно од $25,1 \cdot 10^{-6}$ до $7,9 \cdot 10^{-6}$ г-јона/ l H^+ . Даља мерења су вршена при pH 4,8 ($15,9 \cdot 10^{-6}$ г-јона/ l H^+). Очигледна је сложена зависност између брзине некаталитичке реакције и pH односно концентрације водоникових јона те је она првог реда у односу на H^+ (сл. 2, права 2).



Слика 2. Figure

Зависност брзине реакције од pH .

Dependence of the reaction rate on pH .

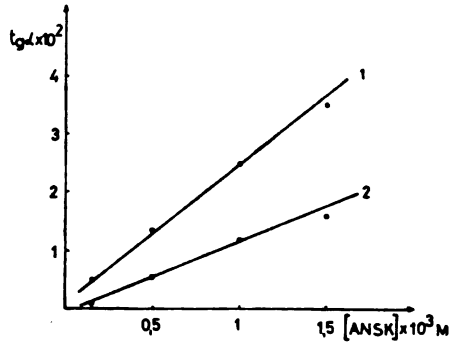
$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ АНСК, $0,2 \text{ M}$ H_2O_2 , $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/ml}$ Cu(II) , $t = 20^\circ\text{C}$.

1-Каталитичка реакција, Catalytic reaction.

2-Некаталитичка реакција, Noncatalytic reaction.

На слици 3 представљена је зависност између $\text{tg } \alpha$ и концентрације H_2O_2 за каталитички и некаталитички процес. Са повећањем почетне концентрације H_2O_2 $\text{tg } \alpha$ расте знатно интензивније код каталитичке реакције у односу на некаталитичку и достиже свој максимум приближно при $0,2 \text{ M}$ H_2O_2 , а после тога брзина постепено опада, односно веће количине H_2O_2 делују инхибирајуће на проучавани процес. Појава максимума је условљена вероватно увећаним каталитичким разлагањем водоникпероксида при датим условима. Максимална разлика између криве 1 и 2 на слици 4 је при концентрацији

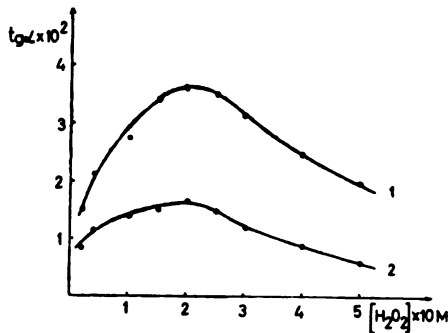
0,2M H_2O_2 са којом је даље рађено. Пошто постоји сложена зависност између $\lg \alpha$ и концентрације оксиданса како каталитички тако и некаталитички процес је променљивог реда у односу на H_2O_2 . За оба процеса $\lg \alpha$ је у линеарној



Слика 3. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације H_2O_2 .
Dependence of the reaction rate on the H_2O_2 concentration.
1,5 · 10⁻³ M ANSK, 5 · 10⁻⁷ g/ml Cu(II), pH-4,8, t=20°C.
1-Каталитичка реакција, Catalytic reaction.
2-Некаталитичка реакција, Noncatalytic reaction.

зависности од количине АНСК, слика 4, те су они првог реда у односу на АНСК.



Слика 4. Figure

Зависност брзине реакције од концентрације АНСК.
Dependence of the reaction rate on the ANSK concentration.
0,2M H_2O_2 , 5 · 10⁻⁷ g/ml Cu(II), pH-4,8, t=20°C.
1-Каталитичка реакција, Catalytic reaction.
2-Некаталитичка реакција, Noncatalytic reaction.

На основу добивене зависности између брзине реакције и концентрације реагујућих супстанци могу се извести кинетичке једначине проучаваних процеса.

За каталитички процес:

$$\frac{dx}{dt} = K C_H^y C_{H_2O_2}^z C_{ANSK} C_{Cu},$$

где су x — концентрација производа оксидације АНСК, K — константа брзине каталитичке реакције, y и z — променљиве величине (са променом концентрације мењају своју вредност).

За некаталитички процес:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = K_0 \cdot C_N \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{АНСК}$$

где су K_0 — константа брзине некаталитичке реакције, p — променљива величина.

Тачност и репродуктивност методе дата је у табlici I⁷. Вероватна релативна грешка се креће од 4,3 до 12,8% за интервал концентрација од $4 \cdot 10^{-7}$ до $7 \cdot 10^{-8}$ g/ml Cu(II).

ТАБЛИЦА I TABLE

Tачност и репродуктивност одређивања Cu(II)

Accuracy and precision of Cu(II) determination

Одмерено Taken g/ml Cu · 10 ⁷	Нађено (x) Found g/ml Cu · 10 ⁷	n	S · 10 ⁸	W	G
4,00	4,00	6	1,64	4,1	4,3
2,00	2,03	6	1,47	7,3	8,2
0,70	0,71	6	0,87	12,3	12,8

x — Средња аритметичка вредност, Mean value

n — Број одређивања, Number of determinations

S — Стандардна девијација појединачних мерења, Standard deviation

W — Коefицијент варијације, Coefficient of variation

$G = \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\bar{x} \cdot \sqrt{n}}$ — Грешка, Error

У оквиру ових проучавања испитан је и утицај неких страних јона на брзину протикања реакције. Из таблице II може се видети да појединачно присуство у реакционој смеси NH_4^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (1:10⁴), Mg^{2+} (1:10³), $H_2PO_4^-$, $NaAsO_4^{2-}$ (1:10³), Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , J^- , F^- , $Mo_7O_{42}^{6-}$, WO_4^{2-} , (1:10) и Zn^{2+} (1:5) у приказаном односу са катализатором немају практично утицаја на брзину каталитичке реакције. Sn^{2+} (1:1), $H_4C_4O_6^{2-}$ (1:10) показују извесно мало инхибирајуће дејство. Цитрат и EDTA (1:1) у врло великој мери сузбијају каталитичку реакцију, док $C_2O_4^{2-}$ (1:1) у потпуности сузбија каталитичко дејство Cu(II) на проучавану реакцију. Fe^{3+} (1:1) и Pd^{2+} (1:10) дејствују каталитички^{6,8}.

Ако је истовремено присутно у анализи K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} сваки у појединачној количини од $5 \cdot 10^{-7}$ g/ml, за пет понављања одступање не прелази $\pm 3\%$.

ТАБЛЕ II TABLE

Утицај неких страних јона на одређивање ултрамикро-количина бакра, $C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ g/ml}$,
 $q = C_{Cu} : C_{\text{јон}}$, $t = 20 \pm 0,1^\circ$

Influence of some foreign ions on the determination of ultramicro amounts of copper, $C_{Cu} = 5 \times 10^{-7} \text{ g/ml}$,
 $q = C_{Cu} : C_{\text{ion}}$, $t = 20 \pm 0,1^\circ \text{C}$

Јон Ion	q	tg $\alpha \cdot 10^3$	Јон Ion	q	tg $\alpha \cdot 10^3$
—	—	3,50	Cl ⁻	1:10 ⁴	3,60
NH ₄ ⁺	1:10 ⁴	3,60	SO ₄ ²⁻	1:10 ⁴	3,55
K ⁺	1:10 ⁴	3,55	J ⁻	1:10	3,55
Mg ²⁺	1:10 ³	3,40	F ⁻	1:10	3,45
Ca ²⁺	1:10	3,40	C ₂ O ₄ ²⁻	1:1	1,60
Sr ²⁺	1:10	3,30	H ₄ C ₄ O ₆ ²⁻	1:10	3,20
Ba ²⁺	1:10	3,30	H ₂ PO ₄ ⁻	1:10 ³	3,45
Al ³⁺	1:10	3,60	HA ₃ O ₄ ²⁻	1:10 ³	3,45
Zn ²⁺	1:5	3,45	citrat	1:1	2,65
Cd ²⁺	1:10	3,45	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	1:10	3,75
Hg ²⁺	1:1	3,45	WO ₃	1:10	3,75
Mn ²⁺	1:10	3,70	VO ₃ ⁻	1:10	3,55
Pb ²⁺	1:10	3,75	EDTA	1:1	2,65
Sn ²⁺	1:1	3,20			
Co ²⁺	1:10	3,45			
Ni ²⁺	1:10	3,67			
Fe ³⁺	1:1	катализује			
Pd ²⁺	1:10	катализује			

S U M M A R Y

KINETIC METHOD FOR DETERMINATION OF ULTRAMICRO AMOUNTS OF
 Cu(II) BY OXIDATION OF 1-AMINO-2-NAPHTOL-4-SULPHONIC ACID WITH
 HYDROGEN PEROXIDE

RANGEL P. IGOV

Faculty of Science, Priština University, YU-38000 Priština

and

VILIM J. VAJGAND

Faculty of Science, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

A new catalytic reaction, based on the oxidation of 1-amino-2-naphtol-4-sulphonic acid (ANSA) with hydrogen peroxide in the presence of traces of Cu(II) was investigated and a catalytic method for determination of Cu(II)-traces in solutions was developed. Under optimal conditions: [ANSA] = $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, [H₂O₂] = 0.2M, pH = 4.8, the sensitivity of the method was $5 \times 10^{-8} \text{ M Cu(II)}$. Relative errors ranged from 4.3 to 12.8% for the Cu(II) concentrations from 4×10^{-7} to $7 \times 10^{-8} \text{ M}$. Kinetic equations for catalytic and noncatalytic methods are derived. The influence of some foreign ions was also investigated and the sensitivity of the proposed reaction was estimated. A large number of various ions do not change the reaction rate. However, citrate EDTA, and oxalate inhibit, while Fe(III) and Pd(II) catalyze the reaction described.

(Received 20 February 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, „Кинетические методы анализа“, Химия, Москва 1967
2. Д. П. Фельдман, Б. П. Манцевский, *Ж. анал. хим.*, **27**, 1906 (1972)
3. М. Т. Орав, Х. Ю. Кожа, Л. Р. Суйт, *Ibid.*, **27**, 54 (1972)
4. Г. Э. Фриц-Давид, Л. Бланже, „Основные процессы синтеза красителей“, Издат. ин. лит., Москва 1957, стр. 178
5. В. Ј. Вајганд, Р. П. Игов, Г. Ж. Милетић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 341(1975)
6. Р. П. Игов, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет, Приштина 1976
7. Л. М. Батувер, М. Е. Позин, „Математические методы в химической технике“, Химия, Ленинградское отделение, Ленинград 1971, стр. 609
8. В. Ј. Вајганд, Р. П. Игов, Г. Ж. Милетић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **40**, 267 (1975)

НОВ ФЕНОМЕН ПРЕНОСА МАСЕ ПРИ КАПЉАЊУ НА ЧВРСТЕ ПОВРШИНЕ И МОГУЋНОСТ ЊЕГОВЕ ПРИМЕНЕ

СЛОБОДАН К. КОНЧАР-БУРЂЕВИЋ

*Технолошко-механички факултет Универзитета у Београду,
в.бр. 494, 11001 Београд*

и

АХМО ЧОЛИЋ

Технолошки факултет у Тузли Универзитета у Сарајеву, 75000 Тузла

(Примљено 19. децембра 1977; ревидирано 3. марта 1978)

Проучаван је новозапажени феномен преноса масе при капљању на чврсте површине. Он се може добро регистровати и проучавати када разблажени водени раствор метилenskог плавог капље по филму силикагела на чињеном специјалном поступком. Тако настају концентрично обојени прстенови око централне тачке. Свакој капи одговара нови прстен сас већег пречника, слично годовима дрвета. При овој динамичкој адсорпцији интензивно обојени прстенови представљају места интензивних преноса масе. Они настају само на периферији раствора који се разлива на граници чврсте, течне и гасовите фазе. Приказане су карактеристичне зависности овог феномена. Дата је хипотеза о механизму настанка интензивног преноса масе при постанку прстенова. Указано је на могућност примене овог феномена на проучавање распрострања течности ако се разлива у танком филму по површинама чврстих тела.

УВОД

Феномен преноса масе при капљању на граничне површине је изузетно сложен због врло сложених хидродинамичких збивања која настају при овоме. Мада се ради о различитим феноменима преноса, захваљујући аналогiji између њих¹ могућно је помоћу једнога упознавати и проучавати други.

Од два могућна случаја да кап после удара о површину остане цела, односно да се разбије на ситне капљице, проучавали смо први. У нашим шире постављеним истраживањима проучавали смо пренос масе на чврсту површину када кап пада на тањи слој раствора који се изнад ње налази, односно када пада непосредно на њу. Док се у првом случају маса преноси на чврсту површину² трансферзалним таласима раствора, који се од места удара капи концентрично шире, у другом случају појављује се нови механизам преноса масе праћен феноменом, који по нашем знању, није до сада запажен. О њему ћемо овде говорити.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

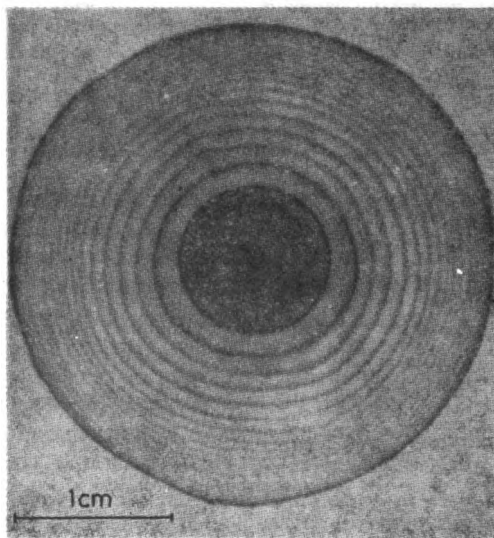
Систем за који смо се определили био је: водени раствор метилenskог плавог — ваздух — филм силикагела. Теме смо се определили за „адсорпциону методу за проучавање струјања флуида“ која има врло погодне квалитете за оваква проучавања³. Ова метода почива на динамичкој адсорпцији боје из раствора по силикагелу. По локалним интензи-

тетима обојења површине силикагела насталих због различитих хидродинамичких услова струјања, могућно је визуелно доћи до квалитативних података о преносу масе, а применом специјалних колориметара и до квантитативних. Обојене површине адсорбенса, „хроматограми“ („адсорпциони спектри“), представљају у суштини фиксирану пренету масу.

Апаратура помоћу које смо испитивали овај феномен састојала се из стакленог резервоара за раствор (0,0025%; 100 ml), који је функционисао и као Мариотова боца; из цеви с доње стране снабдене славинам, извучене у обрађену капилару, капље раствор подешеном учестаношћу ($n=0,25 - 2 s^{-1}$) на хоризонтално постављени филм силикагела нанет специјалним поступком на алуминијумску фолију. Филм се може начинити прскањем суспензије наредног састава: 2,3 g фино спрашеног силикагела + 32 ml ацетона + 8 ml 10%-ног раствора нитроцелулозе у ацетону, по алуминијумској фолији и пажљивим глачањем осушеног филма⁴. Још осетљивији филм силикагела за оваква истраживања представљају D. C. Alufolien за хроматографију (Merck)*. Висина капљања износила је 5 до 30 mm, најчешће око 20 mm.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Хроматограми који су се на овај начин добијали представљали су мање више концентричне прстенове сличне годовима на дрвету, (сл. 1). Средња кружна интензивно обојена мрља представља место о које ударају капи при падању. Свакој капи одговара само један прстен. Значи, колико капи толико прстенова. Сваки наредни прстен је све ближе потоњем, што је последица концентричног разливања раствора по све већој површини. Спољњи, јако обојени прстен настаје при упијању раствора филтер-хартијом на крају огледа (сл. 1).



Слика 1. Figure

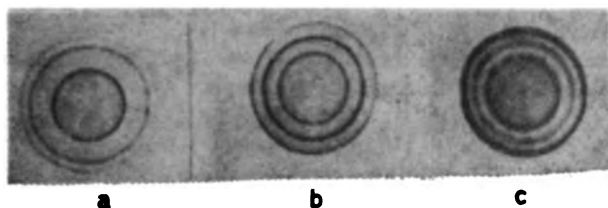
Фотографија увећаног хроматограма добијеног при капљању

Enlarged photograph of a chromatogram produced by dripping

* Према приватном саопштењу произвођача 1976. године, квалитет силикагел филмова „DC-Alufolien Kieselgel 60 Merck“, са којим смо радили, више се у том квалитету не производи.

Даља испитивања су показала да на изглед хроматограма врло мало утиче висина капљања; при већој висини пречник унутарњег обојеног круга нешто се повећавао. Показало се да је добро радити са висином од око 20 mm. Концентрација раствора нема такође већег утицаја на облик хроматограма, изузимајући што он цео постаје интензивније обојен што не води неком изузетном преимућству због смањене осетљивости ока при нијансирању.

Фреквенција капљања има пресудан утицај. Уколико је она већа, утолико је растојање између прстенова мање. При константној фреквенцији капљања, уколико се изостави нека кап, на хроматограму се појављује шири необојени прстен; недостатак таквог прстена се лако уочава. Касније капљање неће учртати прстен на томе месту, него ће их учртати и даље само по периферији.



Слика 2. Figure

Три хроматограма добијена при различитим фреквенцијама капљања:

а) $n=0,3$, б) $n=0,4$ и с) $n=0,5$ капљи/с

Three chromatograms obtained with different dripping frequencies: а) $n=0.3$, б) $n=0.4$, and с) $n=7.5$ drops/s

На слици 2 приказани су хроматограми који приказују утицај учесталости капљања на раствор између централне мрље и првог прстена. Уколико је фреквенција капљања већа, утолико је растојање мање, што се види из дијаграма на слици 3. Фреквенција капљања дата је бројем капи, n , у секунди.

На растојању између прстенова при константној фреквенцији капљања јако утиче место самог прстена. Уколико је он већи, утолико је растојање Δr између прстенова мање, приближно према законитости:

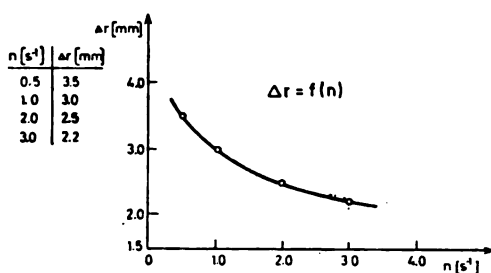
$$r \propto (\Delta r)^{-1/2}.$$

Ово указује да се пречници прстенова све спорије повећавају што одговара све споријем разливању течности нанете капљицама на површину адсорбенса.

Интензивно обојене контуре прстенова означавају да је на тим местима пренос масе изузетно интензиван, по нашој оцени 5—10 пута више него на осталим местима. Показало се да прстенови постају на месту трофазних контаката: чврсто, течно, гасовито, тј. места где се у свом прогресивном разливању спољња граница течности тренутно налази. Ово истовремено значи да се тако индицира тренутна граница разливања течности када се налази у врло танком слоју.

Сви уочени феномени пре указују на нови механизам преноса него што га објашњавају. Док се при капљању на дебље слојеве раствора изнад адсорбенса овај механизам своди на постојање дефинисаних стојећих транс-

верзалних таласа и на њихов утицај на хидраулички а тиме и дифузни гранични слој, то овде није случај.

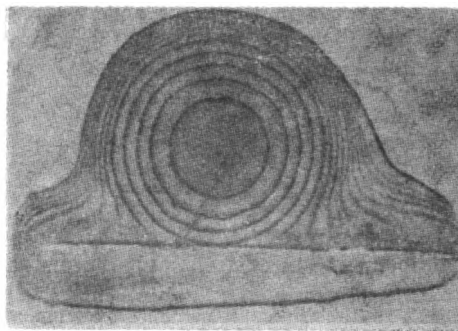


Слика 3. Figure

Промена растојања Δr између централне мрље и првог прстена у зависности од фреквенције капљања, n

Change of the distance Δr between the central spot and the first ring in dependence of the dripping frequency, n

Чињеница да се обојени прстенови не јављају накнадно на месту где су „прескочени“, него на местима контакта трију фаза, говори да се енергетски импулси не преносе трансферзалним таласним механизмом. У прилог



Слика 4. Figure

Утицај танке преграде која лежи на површини силикагела

Influence of a thin barrier placed on the silica gel

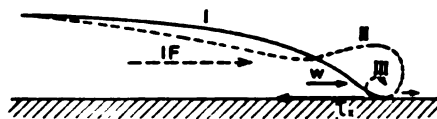
томе говори и чињеница да је растојање између прстенова зависно од фреквенције капљања. Промена растојања с пречником при истој фреквенци указује на равномерно концентрично разливање течности по површини адсорбенса, а стално повећање пречника са бројем капи, региструје да се прстенови образују по спољњим граничним овлаженим површинама.

Да би се обавестили да ли се енергетски импулси преносе филмом раствора или кроз порозни слој адсорбенса, извршили смо наредни оглед. Нормално на радијус-вектор распрострањања течности ставили смо оштар танак челични лим, који је благо притискивао површину силика гела. Уколико би се енергетски импулси преносили кроз филм течности, постављена препрека

би онемогућавала постанак таласа иза ње; у супротном случају прстенови би се и иза ове препреке неометано развијали. На слици 4 приказан је тако добијен хроматограм. Из њега недвосмислено излази да се енергетски импулси преносе танким филмом раствора.

Сви огледи лоцирају недвосмислено место збивања: трофазни контакт, али не објашњавају и његов механизам. Интензивно обојени прстенови и нестишљивост раствора указују да је на тим местима дошло тренутно до врло интензивних флукова масе. То се може објаснити великим, али уско локалним брзинама раствора на тим местима, што води изванредном смањењу дебљине граничних слојева; постанак интензивних осцилација на тим местима мање је вероватан.

По нашој хипотези енергетски импулс настао при удару капи о површину, преноси се ка периферији овлаженим филмом, ка тројној линији. Због врло великих смицајних напона између течности и чврсте површине, на тим местима долази до интензивног кочења доњих слојева филма у правцу дејства силе; виши слојеви због слабијег трења крећу се брже стварајући тако „вртложни торус“ по целом обиму оквашене површине (Сл. 5). Сигурно је да при овоме



Слика 5. Figure

Схематски приказ постанка интензивног преноса масе испод насталог вртлога

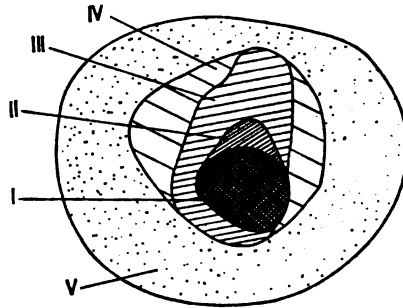
Schematic presentation of the intensive mass transfer formation below the formed eddy

и површински напон раствора игра значајну улогу. Према нашој схеми цео овај механизам се може приказати у три фазе: прва фаза представљена контуром пресека филма (I), када врло великом брзином импулс силе (IF) стиже ка површини; друга фаза: импулс силе претворен у притисак деформише граничну површину филма и покреће горње слојеве (II); трећа фаза: због насталих хидродинамичких момената настаје вртлог који испод себе изазива интензиван пренос масе (III); одмах затим почиње и доњи слој да се креће. Додирна површина „торуса“ и адсорбенса у овом тренутку означена је интензивним обојењем.

Из изложеног излази да се описани феномен може применити при проучавању распрострањања — разливања — течности у танким слојевима по чврстим површинама. Бројним огледима показали смо да се и неконцентрично, неправилно, разливање (због неравнина површина или због промене нагиба, на пример) на овај начин може егзактно и трајно регистровати.

На слици 6 приказан је схематски хроматограм који региструје неправилно разливање. У одређеним временским интервалима капала је по једна кап и регистровала тако тренутне границе разливања. Истовремено су учртани интензитети и пет (I—V) све слабије обојених површина, при чему је свакој капи одговарала по једна површина. Захваљујући разлици интен-

зитета обојења могућно је јасно сагледавати и врло сложена разливања. Не сумњамо да ова техника може да пружи корисне информације ако се жели проучити разливање течности и по неравним површинама.



Слика 6. Figure

Означавање узастопних положаја течности при неконцентричном разливању, помоћу предложене методе. Цртеж хроматограма

Marking of successive liquid limits during non-concentric propagation, by the proposed method. Drawing of a chromatogram

S U M M A R Y

NEW MASS TRANSFER PHENOMENON CAUSED BY DRIPPING ON SOLID SURFACES

SLOBODAN K. KONČAR-ĐURĐEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

and

АНМО ЧОЛИЋ

Faculty of Technology at Tuzla, Sarajevo University, YU-75000 Tuzla

A new mass transfer phenomenon caused by dripping was observed. It can be recorded and studied when a dilute aqueous solution of a dye (methylene blue) drops on a silica gel film spread on a solid flat surface. Concentric coloured rings are formed around the central spot. After each drop a new ring is formed with a larger diameter, resembling tree rings. In this dynamic adsorption the intensely coloured rings represent places of intensive mass transfer. It occurs only on the periphery of the spreading solution on the boundary of solid, liquid, and gaseous phases. Some characteristic relations of this phenomenon are presented. A mechanism of the intensive mass transfer is proposed. It may be caused by torus-like eddies formed along the circumference of the spreading liquid. Possible applications of this phenomenon for the study of propagation of liquids in thin layers is suggested.

(Received 19 December 1977; revised 3 March 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, „*Transport Phenomena*“, Wiley International Edition, New York 1960
2. А. Чолџић, *Магистарски рад*, Технолошки факултет у Тузли, 1977
3. S. Končar-Durđević, *Nature*, 172, 858 (1953)
4. С. Кончар-Бурђевић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет у Београду, 1956

ПРИМЕНА АДОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ НА ИСПИТИВАЊЕ СТРУЈНОГ ПОЉА ДВОДИМЕНЗИОНОГ ФОНТАНСКОГ СЛОЈА

МИЛАН МИТРОВИЋ, СВЕТОМИР ЦВИЈОВИЋ, ЖЕЉКО ГРЂАВЧИЋ
и ФЕДОР ЗДАНСКИ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Одељење за хемијско инжењерство, Београд

(Примљено 8. септембра 1977; ревидирао 15. фебруара 1978)

Адсорпциона метода мерења масеног флукса примењена је на испитивање струјног поља у близини зида уске правоугаоне колоне, са дводимензионом фонтанским слојем лоптастих честица једнаких пречника, у води. Показано је да се из струјних хроматограма квалитативно могу одредити правац и смер струјања у непокретном слоју, зоне вртложења, облик фонтане и њене границе, зоне са максималним тангенцијалним напонима и карактеристике струјања изнад непокретног и покретног слоја. Струјни хроматограми су упоређени са фотографијама покретног слоја. Продискутована је могућност мерења локалних и средњих коефицијената преноса масе на контакту зид колоне - фонтански слој.

ОСНОВЕ АДОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

Адсорпциона метода мерења конвективних масених флукса је заснована на дифузионо контролисаној адсорпцији једне органске боје, из разблаженог воденог раствора, на површину танког слоја белог адсорбенса. Локалне концентрације адсорбоване боје одговарају карактеристикама дифузионог слоја изнад одговарајуће тачке, а по аналогiji преноса масе и количине кретања и карактеристикама струјног поља у близини зида.

Добијени хроматограми се могу испитивати директним посматрањем, фотографисањем, локалним колориметрисањем у рефлектованој светлости и елуирањем боје са одређеног дела површине. Посматрањем и одређивањем геометријских карактеристика елемената хроматограма могу се испитивати квалитативне карактеристике струјног поља у геометријски сложеним системима^{1,2}. Колориметрисањем у рефлектованој светлости и елуцијом боје могу се мерити коефицијенти преноса масе у једнофазном струјању за различите системе^{3,4}. Микрофотометријским мерењем обојења малих елемената површине (до 0,1 mm²) одређиване су локалне карактеристике преноса масе струјних поља у системима са великим градијентима брзина и концентрација и нестационарним пољем струјања⁵⁻⁷. Могућност примене адсорпционе методе на проблеме преноса топлоте приказана је у радовима^{8,9}.

Као адсорпциони слој коришћен је силика-гел припремљен препаративно¹⁰, алуминијум оксид добијен електролитичком оксидацијом алуминијума⁷, алуминијум оксид са силика-гелом развијеним у порама¹¹ и силика-гел припремљен за танкослојну хроматографију⁹.

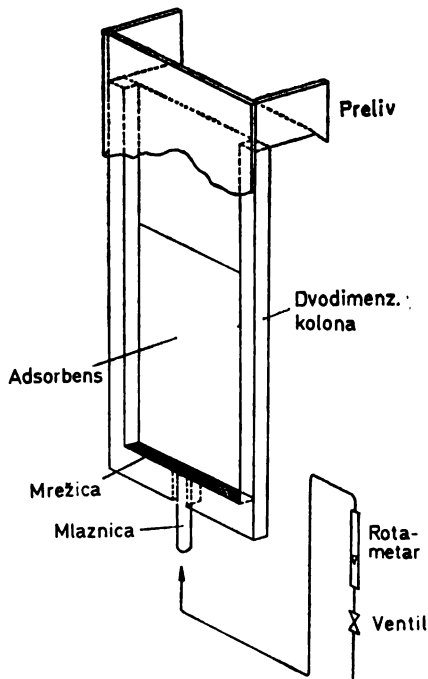
У овом раду коришћен је кад адсорпциони слој силика-гел на алуминијуму (MERCK DC-Alufolien mit Kieselgel) и 0,008% водени раствор метиленског плавог, као адсорптив. Време адсорпције утврђено је на 120 с.

ФОНТАНСКИ СЛОЈ ТЕЧНОСТ-ЧВРСТЕ ЧЕСТИЦЕ

Примена фонтанског слоја¹³ омогућила је интензификовање контакта флуид - чврсте честице и у случајевима када је примена флуидизације ограничена величином честица и другим узроцима. Феномен фонтановања испитиван је у првом реду за системе гас-чврста фаза, где је фонтански слој нашао и индустријску примену¹³. Покушаји примене фонтанског слоја течности - чврсте честице у хидрометалургији¹⁴ проширили су истраживања фонтанског слоја и на системе течност - чврсте честице.

Дводимензионални слој, иако у потпуности не одржава збивања у тродимензионалном систему, често се користи у испитивањима вишефазних система са покретним слојем^{15,16}. Разлике које се јављају односе се углавном на односе површина језгра и ануларног простора. Међутим, показало се да постоји могућност корелације експерименталних података добијених у дводимензионим и тродимензионим слојевима.

Због предности које пружа дводимензиони слој при примени фотографске технике и адсорпционе методе, у овом раду употребљена је колона правоугаоног просека, димензија 120×9 mm, са цилиндричном млазницом пречника 9,3 mm. Дно колоне је било равно да би се испитале и карактеристике струјања у мртвим зонама и њихов утицај на фонтану. Дно колоне и отвор млазнице ($d_N=0,93$) прекривала је пластична мрежица са отворима пречника 0,2 mm. Димензије и облик колоне дати су на слици 1.



Слика 1. Figure
Апаратура за испитивање дводимензионог фонтанског слоја
Column for investigation of the two-dimensional spouted bed

Као чврста фаза коришћене су сфере од калцијум карбоната пречника 2,1 mm ($\gamma_D=2,65$ g/cm³). При употреби фотографске технике течна фаза је била вода, док је при употреби адсорпционе методе као течна фаза коришћен

разблажен раствор метиленског плавог (са занемарљиво малим разликама вискозитета и специфичне тежине у односу на воду). Рађено је са висином слоја $H_0 = 70$ mm.

Алуминијумска фолија са слојем адсорбенса постављена је на задњи зид колоне. При фотографисању слоја, ради контраста је на задњи зид постављена црна фолија.

ИЗВОЂЕЊЕ ЕКСПЕРИМЕНАТА

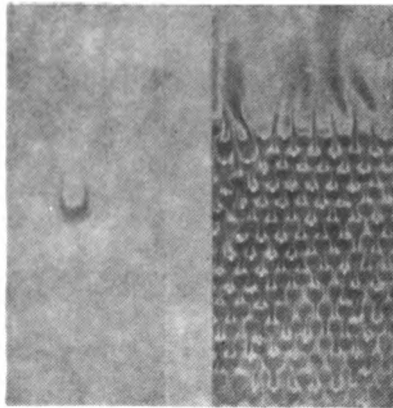
У описаној колони са дводимензионим фонтанским слојем мерени су падови притиска у функцији протока кроз колону, сниман је фонтански слој у појединим фазама развоја (фото апаратом CANON F-1 MD), са експонажом $1/125$ s, отвором објектива од предњег зида колоне 120 cm), и снимани су струјни хроматограми.

Струјни хроматограми су снимани уношењем фолије са силика-гелом у празну колону, убацивањем честица, пуштањем раствора са дефинисаним протоком и вађењем фолије после времена од 120 s. Време устаљивања режима струјања трајало је око 5 s. После вађења из колоне слој силика-гела је сушен на ваздуху.

Да би се боље објаснили феномени преноса масе на зидовима колоне, снимљени су и струјни хроматограми за појединачну сферу у колони и пакован слој истих сфера. Пречник сфера је био једна ширини колоне (9 mm).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На слици 2 приказани су струјни хроматограми за усамљену сферу и пакован слој сфера. Види се да се испред усамљене сфере развија зауставни стационарни вртлог, док у зони иза сфере постоји део са сниженим преносом масе, а затим зона повишеног преноса масе коју стварају нестационарни вртлози низводно од сфере.

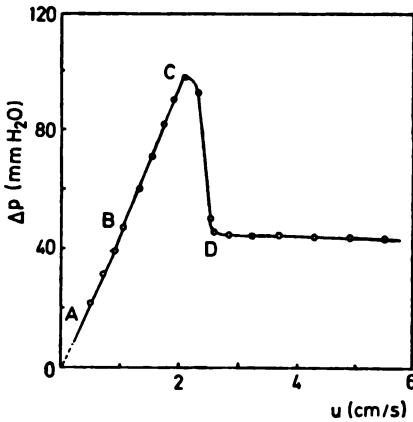


Слика 2. Figure
Струјни хроматограм
усамљене сфере (a) и па-
кованог слоја сфера (b),
 $u = 2,6$ cm/s

Stream chromatogram for
a single sphere (a) and
fixed layer of spheres (b),
 $u = 2.6$ cm/s

Код пакованих сфера јавља се у принципу исти ефекат, али су вртлози које ствара једна сфера под утицајем околних сфера, тако да је мртва зона

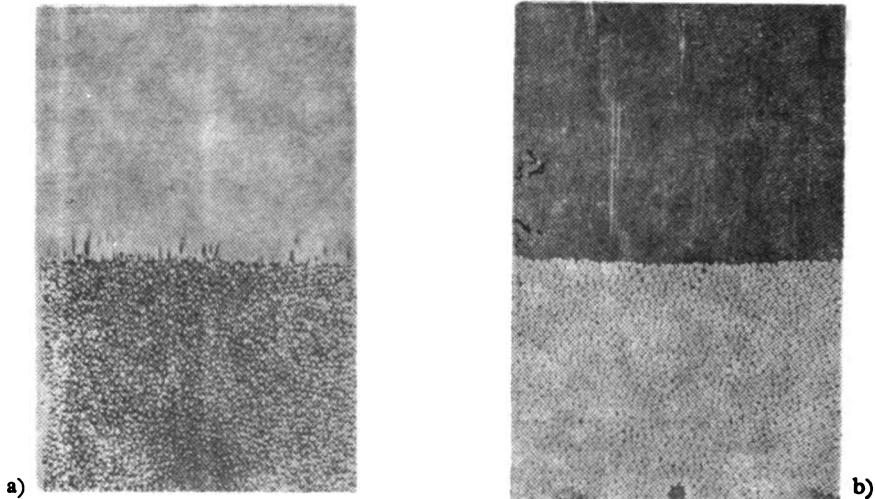
јако смањена. У оба случаја се из струјног хроматограма може одредити правац и смер струјања, а елуирањем боје или фотометријски повишење локалних и средњих коефицијената преноса масе због присуства сфера.



Слика 3. Figure
Зависност пада притиска од протока флуида
за испитивање систем

Pressure drop as function of fluid flow for
the system investigated

На слици 3 приказан је дијаграм зависности пада притиска од протока флуида. Део криве АВ представља струјање кроз непокретан слој честица. У тачки В почиње да се развија унутрашња фонтана, што се може видети из струјног хроматограма (слика 4а) и фотографије слоја (слика 4б). Правци струјних линија се могу добити за непокретни део слоја инспекцијом хроматограма око појединих сфера.

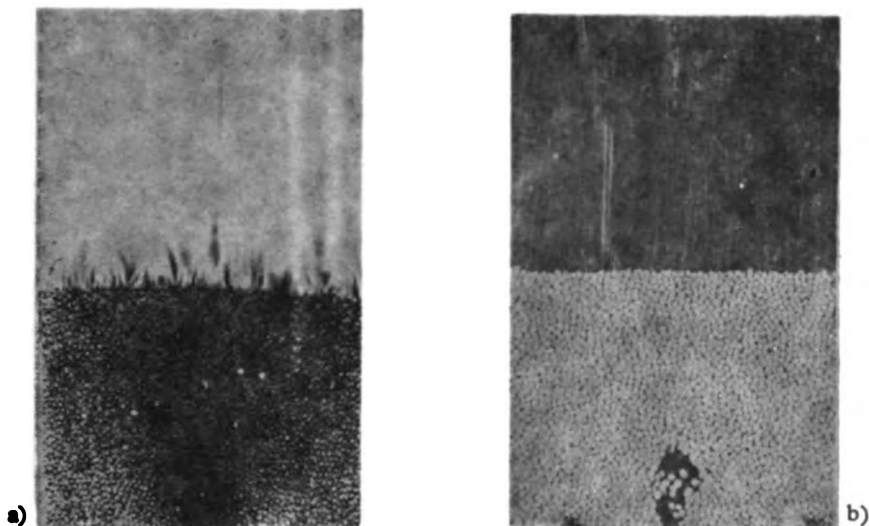


Слика 4. Figure

Струјни хроматограм (а) и фотографија слоја (б) у почетку развоја унутрашње фонтане ($u=1,25$ cm/s)

Stream chromatogram (a) and photograph of the layer (b), when internal spout development starts ($u=1.25$ cm/s)

У делу криве ВС развија се унутрашња фонтана. На слици 5 приказан је струјни хроматограм и фотографија слоја. У домену унутрашње фонтане обојење је релативно интензивно због интензивног кретања честица и вртложења око њих.



Слика 5. Figure

Струјни хроматограм (а) и фотографија слоја (б) при формирању унутрашњој фонтани ($u=2,10$ cm/s)

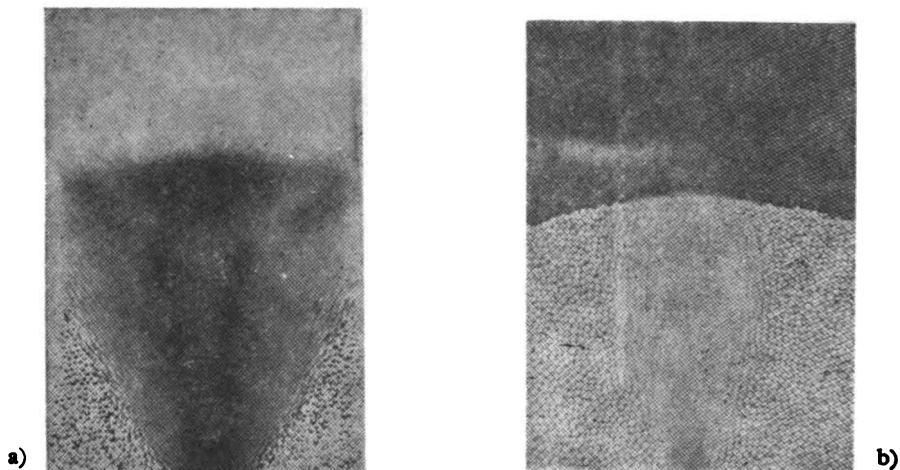
Stream chromatogram (a) photograph of the layer (b), when the internal spout is formed ($u=2.10$ cm/s)

У делу криве CD унутрашња фонтана експандује и избија на врх слоја. Брзина флуида у тачки D рачуната на слободан пресек колоне назива се минимална брзина фонтановања.

На слици 6 приказани су струјни хроматограми и фотографија слоја при протоку нешто изнад нормалног ($u/u_{\text{min}}=1,115$). Овде се успоставља струјање у језгру фонтане са великом брзином струјања флуида и кретања честица навише и анулус са кретањем честица наниже. Карактеристично је јако обојење у зони између језгра и анулуса, које показује да су овде због трења честица разлике брзина флуида и честица највеће и пренос масе интензификован у највећој мери. Струјни хроматограм показује знатно већу ширину анулуса од фотографије, јер је време експозиције много дужи, па се види и веома споро кретање честица.

Слика 7 приказује област развијеног фонтановања. И фотографија и струјни хроматограм приказују карактеристично језгро, анулус, врх слоја и стационарне вртлоге у којима се чврсте честице крећу између језгра и анулуса. Овде су такође зоне максималног преноса масе области у којима постоји максимална разлика брзина флуида и честица и максимална густина честица. Зоне интензивног преноса масе одговарају зонама интензивног преноса топлоте у раду 16.

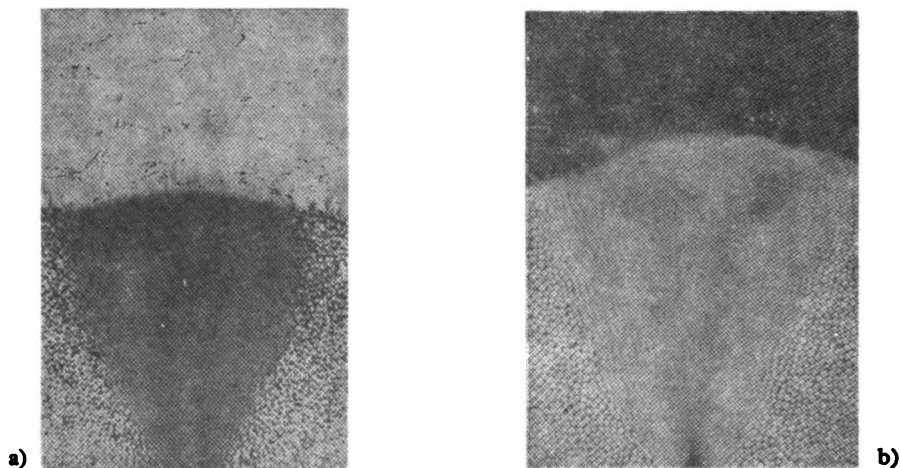
Код фонтановања ситнијих честица (стаклене сфере пречника 0,6 mm), са висином слоја $H_0=138$ mm карактеристичан је мали угао фонтане и каналисање флуида у непокретном анулусу. И овде је могуће испитати целокупни развој фонтане применом адсорпционе методе.



Слика 6. Figure

Струјни хроматограм (а) и фотографија слоја (b) при протоку флуида нешто изнад минималног ($u=2,9$ cm/s)

Stream chromatogram (a) and photograph of the layer (b), at the fluid flow slightly above the minimal flow ($u=2.9$ cm/s)



Слика 7. Figure

Струјни хроматограм (а) и фотографија слоја (b) у развијеном фонтанском стању ($u=4,4$ cm/s, $u/u_{ms}=1,690$)

Stream chromatogram (a) and photograph of the layer, at fully developed spouted state ($u=4.4$ cm/s, $u/u_{ms}=1.690$)

ЗАКЉУЧАК

Струјни хроматограм дводимензионог слоја, при различитим протоцима флуида, различитим пречницима честица и различитим висинама слоја даје квалитативну слику поља струјања којом се могу допунити подаци добијени мерењем падова притиска и фотографисањем слоја. Такође се могу добити квалитативни подаци о областима повишеног и смањеног преноса масе на зидовима колоне. Даља испитивања микро и макро карактеристика поља преноса масе (за непокретни, споро покретни и покретни слој честица) могу уз друга мерења битно допринети познавању механизма кретања честица у покретном слоју и интеракцији флуида, честица и зида које доводе до промена коефицијената преноса масе у фонтанском слоју или у другим случајевима вишефазног струјања.

SUMMARY

APPLICATION OF THE ADSORPTION METHOD TO INVESTIGATION OF THE STREAM FIELD OF THE TWODIMENSIONAL SPOUTED BED

MILAN MITROVIĆ, SVETOMIR CVIJOVIĆ, ŽELJKO GRBAVČIĆ and FEDOR ZDANSKI

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

The adsorption method of the mass flux measurement was applied to an investigation of the stream field in the vicinity of the wall of a narrow rectangular column with a twodimensional spouted bed of spheric particles of equal diameters, in water. It was shown that the obtained stream chromatograms can be used to determine qualitatively the direction of streaming of the nonmoving part of the bed, the areas of vorticity, the spout form and its boundaries, the areas of maximum tangential stresses, and the characteristics of the streaming above the nonmoving and moving beds. Stream chromatograms were compared with photographs of the moving bed. The possibility of measuring both the local and the average mass transfer rate coefficients at the contact of the column wall and the spouted bed are discussed.

(Received 8 September 1977; revised 15 February 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Končar-Đurđević, *Nature*, **172**, 858 (1953)
2. С. Кончар-Ђурђевић, М. Митровић, *Гласник Хем. друштва Београд* **19**, 415 (1954)
3. М. Митровић, С. Кончар-Ђурђевић, *Ibid.*, **28**, 393 (1963)
4. S. Cvijović, M. Mitrović, D. Voroњec, *Commun. Fac. Mech. Eng. Beograd*, **4**, 59 (1972)
5. С. Цвијовић, М. Митровић, Д. Вороњец, *Теор. осн. хем. технол.*, (у штампи)
6. Д. Вороњец, М. Митровић, С. Цвијовић, *Ibid.*, (у штампи)
7. М. Митровић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1965
8. S. Končar-Đurđević, M. Mitrović, G. Popović, O. Vuković, *Intern. Sem. (Heat and Mass Transf.)* Herceg Novi, Yugoslavia, 1969

9. С. Кончар-Ђурђевић, *Гласник Хем. друштва Београд*, 7, 233 (1949)
10. S. Končar-Đurđević, M. Mitrović, S. Cvijović, G. Popović, D. Voronjес, *Intern. Heat Transf. Conf.*, Tokyo 1974.
11. С. Цвијовић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1972
12. K. B. Mathur, P. E. Gishler, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, 1, 157 (1955)
13. K. B. Mathur, „Spouted Bed“ in „*Fluidization*“ Ed. by Davidson J.F., B. Harrison, Academic Press, London 1971
14. У. П. Михленов, В. В. Зобнин, А. Е. Горштайн, *Ж. прикл. хим.* 45, 2633 (1972)
15. G. Volpicelli, G. Raso, L. Massimillo, „*Proc. of the International Symposium on Fluidization*“, Eindhoven, June 6—9, 1967
16. J. F. Davidson, D. Harrison, (Editors), „*Fluidization*“, Academic Press, London 1971
17. S. S. Zabrodaky, V. D. Mikhalik, Collected papers on „*Intensification of heat and mass in drying and thermal processes*“, Наука и техника СССР, P. 130, 1967

УТИЦАЈ ОПТИЧКИХ ОСОБИНА ОБОЈЕНЕ ПОРОЗНЕ ПОВРШИНЕ НА ТАЧНОСТ АДСОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

СВЕТОМИР ЦВИЈОВИЋ и МИЛАН МИТРОВИЋ

Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 20. септембра 1977; ревидирано 15. фебруара 1978)

Фотометријско одређивање локалних концентрација органских боја на белом адсорбенсу распоређеном у танком слоју на чврстој површини, које представља основни елемент квантитативне примене адсорпционе методе мерења масеног флукса флуид-чврста површина, третирано је преко уопштеног Ламбер-Беровог закона. На основу изведених нелинеарних израза показано је да се при колориметризању нехомогено обојених површина (површина са градијентом масених флуксава) при мерењу чини грешка која је функционално везана за градијент површинских концентрација и величину површине са које се мери количина рефлектоване светлости. Ове релације су примењене на израчунавање грешака при мерењу масених флуксава.

УВОД

Адсорпциона метода представља методу мерења масеног флукса кроз границу течне и чврсте фазе које мирују или се крећу једна у односу на другу, при чему је смер преноса од течности ка чврстој површини. Метода је заснована на динамичкој адсорпцији одговарајуће органске боје из раствора на површини чврсте фазе и на одређивању абсорбоване количине боје по јединици адсорпционе површине S_p . Масени флукс j је тада једноставно дефинисан односом површинске концентрације и времена адсорпције $j = S_p/t$.

Овај начин мерења масеног флукса је нашао своју примену не само при непосредном испитивању преноса масе у течној фази¹, већ је примењен и на хидрауличким моделима транспорта у гасној фази, као и при одређивању услова преноса количине кретања и преноса топлоте², односно истраживањима везаним за дифузиони, хидраулички и термички гранични слој. Адсорпциона метода је коришћена и за хидраулично моделирање транспорта загађивача у ваздуху³.

Јасно је да тачност и осетљивост методе зависи практично од начина и услова одређивања површинске концентрације адсорптива, а која се према предлогу аутора дефинише мерењем апсорпције, A , светлости на адсорпционој површини. На тај начин се поузданост методе своди на поузданост релације:

$$S_p = f(A)$$

која свакако зависи од карактеристика примењеног адсорпционог система, односно оптичких особина адсорпционе површине и адсорбоване боје. Ова функција је дефинисана за четири варијанте адсорпционе методе, које су досада примењиване и то за адсорпцију метиленског плавог на:

- а) површини превученој силикагелом по специјалном поступку⁴;
 б) површини елоксираног алуминијума у чијим је порама формиран силикагел⁵;
 с) површини хроматографских фолија (Merck)².

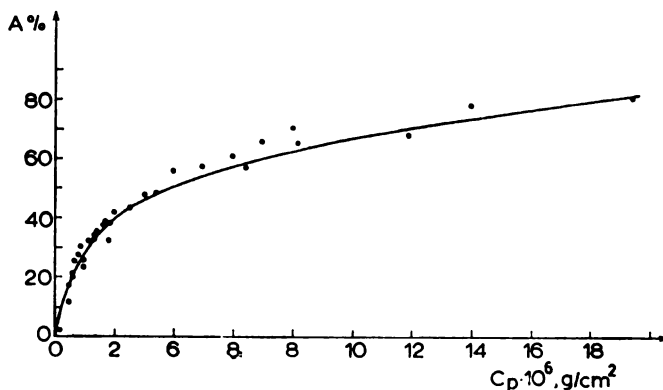
Као четврти систем је примењиван водени раствор Anoxydal-црне боје, која је адсорбована на елоксираном алуминијуму⁶. За све поменуте системе добија се сличан облик функције $A=f(Cp)$, који за систем (б) изгледа као што је приказано на слици 1.

Овај рад приказује теоријску основу дате функције чијом се применом дефинише осетљивост и тачност адсорпционе методе.

АНАЛИЗА ПРОБЛЕМА И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Адсорпција светлости у оптички хомогеној порозној површини

Приказана функционална зависност (сл. 1) показује карактеристичну нелинеарност апсорпције светлости у односу на површинску концентрацију



Слика 1. Figure

Зависност интензитета апсорбоване беле светлости од површинске концентрације боје

Intensity of absorbed white light as a function of surface concentration

боје. Наиме, ако се адсорпциона површина осветли улазном светлости јачине I_0 (сл. 2), тада ће део улазне светлости проћи кроз танак слој у извесној мери провидног порозног адсорбенса и апсорбован (A), а делимично бити рефлектован са површине (Γ). Може се претпоставити да је апсорбована светлост пропорционална концентрацији адсорбанта на неки степен мањи од јединице, односно, да укупно рефлектована светлост са адсорпционе површине представља ефекат, како рефлексионих, тако и пропусних особина површине.

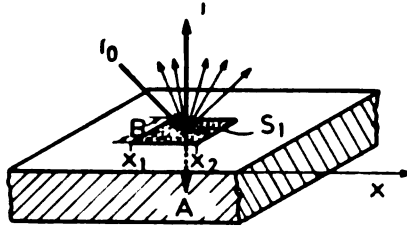
На основу тога се, аналогно Ламбер-Беровом закону, може претпоставити да је рефлектована светлост пропорционална улазној светлости према:

$$I = a I_0 \exp(-b C_p^n) \tag{1}$$

Слика 2. Figure

Апсорпција и рефлексија упадног зрака на обојеној површини

Absorption and reflection of light beam at coloured surface

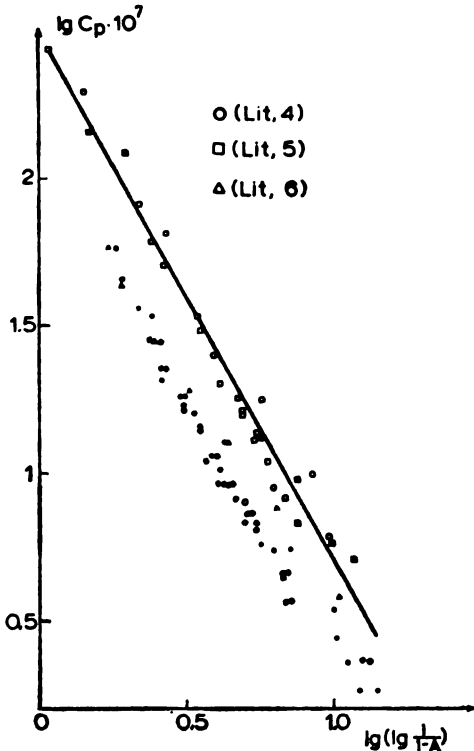


где су (a), (b) и (n) константе обојене порозне површине. Мерсћи рефлектовану светлост „беле“ (I1) и обојене површине (I) може се дефинисати удео апсорбоване светлости (A):

$$A = \frac{I_1 - I}{I_1} = \frac{\exp(-b C_{p1}^n) - \exp(-b C_p^n)}{\exp(-b C_{p1}^n)} \tag{2}$$

Ако се за белу површину усвоји површина на којој нема боје (Cp=0, I1=1), тада се логаритмовањем израза (2) добија:

$$C_p^n = K \lg(1 - A) \tag{3}$$



Слика 3. Figure

Корелисани резултати за поједине варијанте адорпционе методе

Correlated results of surface concentration and light absorption

где је $K=1/b \lg e$. Изведена релација омогућава експериментално одређивање вредности K и n за сваки адсорпциони систем, а оправданост учињених претпоставки и применљивост добијене зависности може се видети на слици 3, где су приказани експериментални резултати за три варијанте адсорпционе методе.

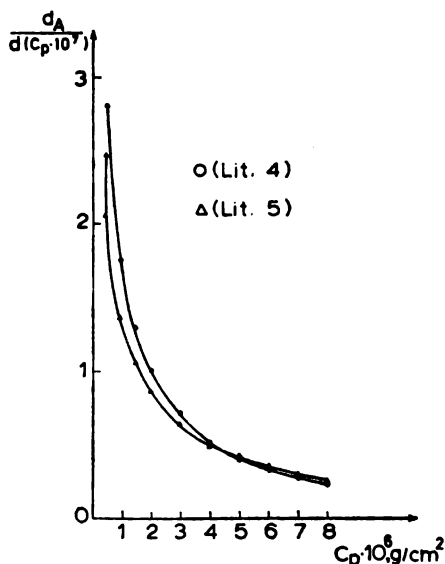
Статистичком обрадом ових резултата добијају се следеће квантитативне релације за три чешће коришћене варијанте:

$$a) \quad (C_p \cdot 10^7)^{0,56} = -15,9 \lg(1-A) \quad (4)$$

$$b) \quad (C_p \cdot 10^7)^{0,56} = -24,5 \lg(1-A) \quad (5)$$

$$c) \quad (C_p \cdot 10^7)^{0,56} = -18,2 \lg(1-A). \quad (6)$$

На основу овако добијених релација може се дефинисати и осетљивост методе, тј. утицај промене површинске концентрације на апсорпцију светлости. На слици 4 дата је ова зависност, за варијанте а и б. Већа осетљивост



Слика 4. Figure

Зависност осетљивости адсорпционе методе од површинске концентрације

Adsorption method sensitivity as a function of surface concentration

варијанте у којој се као адсорбенс користи чист силикагел у односу на случај када се он уноси на површину алуминијумоксида је очекивана и свакако потиче услед разлике у основној боји адсорпционе површине. Наиме, бојењем се интензивније мењају оптичке особине беле, него одговарајуће сиве површине.

Адсорпција светлости у оптички нехомогеној порозној површини

је особине у видном пољу(4—6) важе за апсорпцију, односно рефлекцију инструмента који региструју рефлектовану светлост, а што произилази из чињенице да су експериментални резултати добијени колориметрисањем дифузионо једнакоприступачних површина.

При примени ове методе одређивања масног флукса од практичног интереса је нарочито колориметрисање неједнако приступачних, односно нехомогено обојених површина у циљу одређивања средње вредности површинских концентрација на одређеном локалитету, тј. у област видног поља инструмента (површина S_1 , слика 2). Јасно је да ће грешке које се тиме чине бити утолико мање, уколико је мања површина видног поља, инструмента, те је у том смислу потребно одредити величину грешке која с обзиром на нелинеарност изведене релације, зависи како од величине видног поља, тако и од постојећег градијента површинске концентрације у њему.

У том случају уместо:

$$A = 1 - \exp(-b C_p^n) \quad (7)$$

где је апсорбована светлост одређена униформним флуksom (q_A) са колориметрисане површине S_1 :

$$A = q_A S_1 \quad (8)$$

важи:

$$A = \int_s q_A dS. \quad (9)$$

Заменом (7) и (8) у (9) и имајући у виду да је сада површинска концентрација функција површине, добија се да је:

$$A = \frac{1}{S_1} \int_s [1 - \exp(-b C_p^n(s))] dS \quad (10)$$

а пошто овако дефинисаној релативној апсорпцији светлости одговара нека средња локална вредност измерене површинске концентрације (C_{p_m}), то је истовремено:

$$A = 1 - \exp(-b C_{p_m}^n). \quad (11)$$

Јасно је да се на основу израза 10 и 11 у којим као подинтегрална променљива фигурише величина која се управо одређује $C_p(s)$, не може директно одредити њена средња вредност, изузев сложеним поступком пробе и грешке. Практична вредност изведене релације је у чињеници да она омогућава дефинисање грешке која се чини при мерењу, а у функцији градијента концентрације и величине површине чија се средња локална концентрација мери. Како је стварна вредност средње концентрације (C_{p_n}) на површини S_1 :

$$C_{p_n} = \frac{1}{S_1} \int_s C_p dS \quad (12)$$

и како је у великој већини испитиваних случајева концентрација променљива величина само у односу на један правац (x), то је за колориметрисање површина правоугаоног облика, $ds = B dx$, а $S = B \Delta x$, где Δx представља дужину колориметрисане површине и може се схватити као геометријска

карактеристика инструмента. Заменом овог у (11) и (12), трансформацијом и дељењем добија се:

$$\frac{C_{p_m}}{C_{p_n}} = \frac{\left[-K \lg \frac{1}{\Delta x} \int \exp(-b C_p^n) dx \right]^{1/n}}{\frac{1}{\Delta x} \int C_p dx} \quad (13)$$

при чему је овај однос један јединици само за $C_p = \text{const}$.

Детаљна анализа израза (13) је у општем случају сложена, али се за поједине случајеве мерења масеног флукса могу на основу овог израза оценити грешке начињене при мерењу:

$$\Delta = \frac{C_{p_m} - C_{p_n}}{C_{p_n}} \quad (14)$$

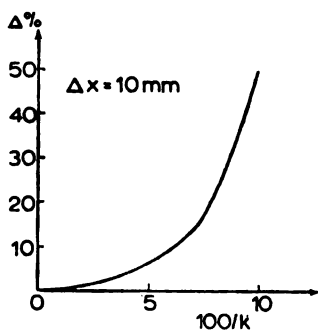
Овде је испитивана предпостављена зависност површинске концентрације и растојања која одговара функцији:

$$C_p \cdot 10^7 = (1 - x/k)^{1/n} \quad (15)$$

и која омогућава једноставну интеграцију и анализу израза (13), а истовремено је за $n = -2$ блиска реалној зависности површинске концентрације и растојања при наилазном и релаксационом преносу масе.

Грешка мерене и стварне површинске концентрације (14) је израчуната за следећа два случаја:

— средња концентрација се мери на површини $\Delta x = 10 \text{ mm}$, а између $x_1 = 0$ и $x_2 = 10 \text{ mm}$ при чему на тој дужини постоје различити градијенти концентрације (Сл. 5);



Слика 5. Figure

Грешка при колориметрисању нехомогено обојених површина при различитим градијентима обојења

Colorimetric error of unhomogeneously coloured surfaces as a function of colour gradient

— средња концентрација се мери на површинама различите дужине, а на растојању од $x_1 = 0$ до x , при чему је $x = 0 - 20 \text{ mm}$. Распоред концентрација одговара величини $k = 20$ (сл. 6).

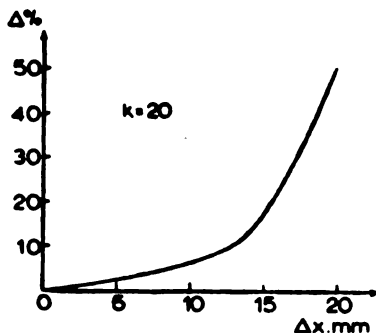
Види се да грешка расте са градијентом концентрација и са мереном површином. С обзиром на то да се код нелинеарне промене концентрација

дуж површине грешка може само приближно оценити, основни критеријум за избор дужине на којој се мери површинска концентрација треба да буду градијент концентрација и промене овог градијента у подручју мерења.

Слика 6. Figure

Грешка при колориметриској нехомогено обојених површина у функцији од величине површине.

Colorimetric error of unhomogeneously coloured surfaces as a function of surface area.



S U M M A R Y

INFLUENCE OF OPTICAL CHARACTERISTICS OF A COLOURED POROUS SURFACE ON THE ACCURACY OF THE ADSORPTION METHOD

SVETOMIR D. CVIJOVIĆ and MILAN MITROVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

A photometric determination of local concentrations of organic dyes on a white adsorbent distributed in a thin layer on a solid surface, which represents a basic method of the quantitative application of the adsorption mass flux fluid — solid surface measurements, has been analysed by the generalized Lambert-Beer law. Based on nonlinear expressions derived, it has been shown that by light reflection measurements from nonhomogeneous surfaces an error depending of the surface concentration gradient and the surface element dimensions is obtained. These relations are applied to the calculation of errors in mass flux measurements.

(Received 20 September 1977; revised 15 February 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Končar-Đurđević, *Nature*, **172**, 858 (1953)
2. S. Končar-Đurđević, M. Mitrović, S. Cvijović, G. Popović, D. Voronjec: *Proc. 5th Int. Heat Transfer Conf.*, Tokyo, 1974, p. 257
3. S. Končar-Đurđević, S. Cvijović, R. Cvijović, *4th Int. Clean Air Congress*, Tokyo 1977
4. С. Кончар-Ђурђевић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1956
65. С. Цвијовић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1972
- М. Митровић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1965

NEW EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR THERMODYNAMIC MEASUREMENTS IN LIQUID SLAGS CONTAINING FeO AND ZnO

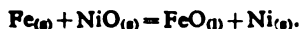
NADA J. FILIPOVSKA and HENRY B. BELL

Metallurgy Department, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, Great Britain

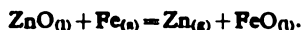
(Received 3 February 1977)

A new experimental technique is described for the measurement of FeO and ZnO activities in liquid slags. The technique involves a solid state electrolyte in a closed system. The e.m.f. cell is Fe/O · Ag/ZrO₂ · CaO/Ni · NiO/Pt.

The liquid slag is in contact with iron and liquid silver. The wuestite activity of the slag can be found from the e.m.f. of the cell for which the cell reaction is



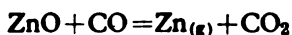
The zinc oxide activity is found from the zinc content of the silver and the measured wuestite activity from the equilibrium



Since the system is a closed one, the vapour pressure of Zn can be derived from the data of the Ag-Zn system.

The activity of FeO and ZnO in slags is of interest to the blast furnace smelting of zinc and also to the slag fuming process. The technique which has been used in the past^{1,2} is a gas-slag equilibrium method. In this technique a mixture of CO and CO₂ is passed over zinc oxide held at a temperature of 1200°C.

The reaction



takes place resulting in a gas containing CO, CO₂ and Zn but with a different CO/CO₂ ratio from the original gas. This gas mixture is passed over an iron or ceramic boat containing the liquid slag so that the slag eventually comes to equilibrium with the gas mixture. After passing over the slag the gas passes into a condenser to collect the zinc and then into a gas meter to measure the amount of gas. From an analysis of the zinc in the condenser, the gas volume and the original composition of the gas a mass balance is made to calculate the composition of the CO—CO₂—Zn gas mixture.

One of the problems with this technique is that the amount of zinc in the gas is limited and the resulting zinc content of slags is of the order of 1% as compared with industrial slags which contain over 5% ZnO. It is also a complex way in which to determine the gas composition and can be subject to errors.

Recently, work has been carried out in the metallurgy department at Strathclyde University using a different technique and this method has been successful in measuring activities in a large number of melts.

The technique is based on using a solid electrolyte to measure the oxygen potential of the slag in contact with iron. One of the problems in using solid ele-

ctrolytes for slags is to avoid contact between the oxide and the slag. In this technique liquid silver has been used in contact with the crucible. Silver has several advantages: a) Iron is virtually insoluble in silver so that iron can be used in contact with the silver; b) Silver will not be oxidized at the oxygen pressures used in this work; c) Liquid silver has a relatively high solubility for oxygen; d) Silver will dissolve zinc.

The oxygen pressures involved are less than 2×10^{-12} atm which is in the range where CaO-doped ZrO_2 is a suitable electrolyte. In this case crucibles made by Zircoa were used, these were 40 mm long by 20 mm diameter (Fig. 1).

Tests using a standard cell

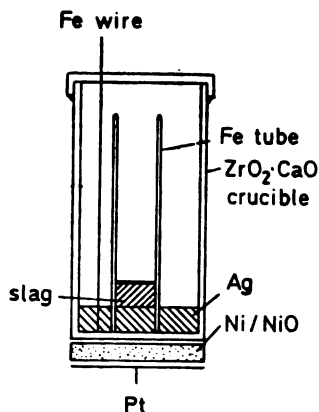
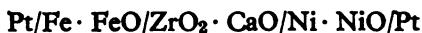
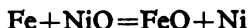


Fig. 1. The crucible assembly

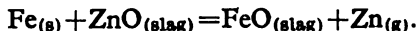
had shown that these crucibles had true ionic conductivity and gave a free energy change for the reaction:



which was in very good agreement with thermochemical data.

In order to limit the degrees of freedom of the system, solid iron had also to be present in the system.

In view of the volatility of zinc at the temperatures involved, the crucible had to be sealed. In this way a zinc pressure was built up within the crucible and the silver absorbed zinc in equilibrium with this pressure. The zinc pressure was a function of the equilibrium:



Knowing the activity of FeO in the slag and the Zn vapour pressure the activity of ZnO could be calculated from the free energy change for this reaction. The experimental set up which was evolved is shown in Fig 1. It consisted of a $ZrO_2 \cdot CaO$ crucible within which was an iron tube. The iron tube was not in contact with the crucible walls. The bottom of the crucible contained liquid silver with some zinc dissolved in it. Within the iron tube and floating on the silver the slag was placed, this kept it out of contact with the crucible. At equilibrium the oxygen activity in the silver was the same as that in the liquid slag - iron system, also

the zinc activity in the silver was in equilibrium with the liquid slag - iron system. The whole system was closed with an alumina lid which was sealed with Autostik to the crucible. Through the lid an iron wire made contact with the liquid silver and was led to the measuring system. Iron was used since it was insoluble in silver and did not add any additional component to the system. This formed one half of the cell e.m.f.

The other half of the cell was the reference electrode and in this case a Ni/NiO mixture was used. The data for oxygen pressure in this system is well known and it has been used often as an oxygen reference electrode. Nickel powder and nickel oxide were mixed and pelleted and the pellet placed in contact with the base of the $ZrO_2 \cdot CaO$ crucible. A piece of platinum foil made contact with the pellet and a piece of platinum wire was used as a lead to the measuring system.

Since the two leads were dissimilar a correction had to be made to the measured e.m.f. for the thermal e.m.f. of the Pt-Fe couple. This could easily be determined by direct measurement of a Fe-Pt couple.

The whole assembly was placed in a tube furnace which was platinum wound and capable of reaching 1500° . The zone of constant temperature within the furnace was sufficiently long to maintain the cell at a constant temperature.

The furnace was sealed and a current of purified argon was maintained in the tube. The argon was purified using hot calcium. The furnace temperature could be controlled with an electronic temperature controller.

The cell leads were connected to a valve voltmeter which could read the cell e.m.f. to the nearest millivolt continuously.

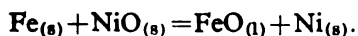
In this work the furnace was heated to 1250° and held there till the e.m.f. remained stable for at least 30 min.

This reading was used to calculate the ferrous oxide activity of the slag

If the cell was only being used to measure the FeO activity it would be possible to carry out this measurement at several temperatures merely by altering the temperature and holding it constant till the e.m.f. reading was again constant. In the present work this was not possible since it was also necessary to know the zinc content of the silver at the appropriate temperature. Hence, in this case the cell was rapidly cooled from the measuring temperature.

After cooling the cell was opened up and a sample of the silver and the slag was taken for analysis. The slag was analysed for zinc and iron content and the silver for zinc content, all by atomic absorption techniques.

The e.m.f. reading from the cell was used to calculate the ferrous oxide activity of the slag. This was done by correcting for the thermal e.m.f. and using the equilibrium constant for the reaction



The activities of Fe, NiO, and Ni are unity and from the relation

$$2FE = -\Delta G$$

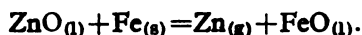
the activity of ferrous oxide can be calculated.

In order to calculate the zinc oxide activity the solution thermodynamics of Ag-Zn alloys must be known.

In the present work these were determined³ using an isopiestic technique. From these data the activity of Zn and thus the pressure of zinc in the system could be calculated.

It could be argued that the P_{Zn} could be subject to error due to interaction between the Zn and oxygen dissolved in the silver, but it should be noted: a) The activity of Zn in the system was below 0.1; b) The oxygen dissolved in the silver was twelve orders of magnitude less than saturation; c) That the data for Zn in silver obtained from the isopiestic experiments was obtained at oxygen pressures if anything higher than encountered in this work (the isopiestic measurements were made in an evacuated silica tube). Thus it is considered that this is not a significant source of error.

The activity of ZnO was calculated from the equilibrium



The a_{FeO} had already been measured, P_{Zn} was obtained from the zinc in silver and the iron activity was unity.

The results obtained using this technique are very consistent and duplicate results agree very closely. Using this technique it has been possible to measure ZnO activities in slags with much higher ZnO contents than previous methods. From experience of using it over the past two years it appears to be a better method than gas equilibration to measure ferrous oxide activities.

ИЗВОД

НОВА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА ЗА ТЕРМОДИНАМИЧКА МЕРЕЊА У ТЕЧНИМ ШЉАКАМА КОЈЕ САДРЖЕ FeO И ZnO

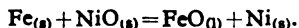
НАДА Ј. ФИЛИПОВСКА и HENRY B. BELL

Металуршки одсек, Универзитет Сирајклајд, Шкојска, В. Бриџанга

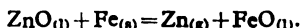
Дат је опис нове експерименталне технике за мерење активитета FeO и ZnO у течним троскама. Ова техника укључује електролит у чврстом стању у затвореном систему. Њелија за мерење електромоторне силе јесте:



Течна троска је у контакту са гвођђем и течним сребром. Активитет вистита у тросци може да се добије преко електромоторне силе њелије. Реакција њелије је следећа:



Активитет ZnO се добија из садржине цинка у сребру и мереног активитета вистита за равнотежу



Будући да је систем затворен, напон паре Zn може да се добије из података за Ag—Zn систем.

(Примљено 3. фебруара 1977)

REFERENCES

1. A. W. Richards, D. F. J. Thorne, „*Physical Chemistry of Process Metallurgy*“, Interscience Publishers, New York and London 1961, Part I, p. 227
2. A. Lange, „*Advances in Extractive Metallurgy*“, Inst. Min. Met., 1968, p. 206
3. N. J. Filipovska, *Doctoral Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1977

NOTE

TREATMENT OF WASTE WATER OF ELECTROPLATING INDUSTRY
AND REDUCTION OF HEXAVALENT CHROMIUM

NINA D. DRNDARSKI*

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, 4 Carnagie Str., YU-11000 Belgrade

(Received 12 December 1977; revised 23 December 1977)

Waste water from the electroplating industry consists of a series of highly toxic metals and dissolved hexavalent chromium, then various other deleterious substances. By rising pH of these effluents it is possible to precipitate most of the heavy metals but hexavalent chromium. Specially designed glass columns were filled by sawdust and the effects of heavy metals removal and reduction of hexavalent chromium were studied by passing the solution containing the heavy metals and dichromate through these columns.

In general, the waste water treatment processes^{1,2} from the electroplating industry include: oxidation of cyanide, reduction of hexavalent chromium and finally, neutralization processes i.e. adjustment of pH to the optimal value for the heavy metals precipitation. There are numerous substances and methods (relatively expensive) applied so far for reduction of hexavalent chromium and heavy metals removal. However, in this research the reduction of hexavalent chromium and removal of heavy metals were carried out by means of sawdust (an other waste material). Since dissolved hexavalent chromium is toxic for all living organisms (it irritates the intestinal tract and skin), it is obvious that the reduction of hexavalent chromium is an important issue. (According to Yugoslav Federal Regulations of Water Resources data⁶ of 1970, the maximal allowed concentration of hexavalent chromium in potable water is 0.05 mg/l).

Several sorts of wood^{3,4} were chosen to examine the effects of heavy metals removal and reduction of hexavalent chromium from the waste water, i.e. spruce (coniferous) and oak and beech (deciduous). The sawdust of these woods was collected from the saw - mill „Todor Dukin“, Belgrade. Each sawdust specimen was previously examined for granulation. However, for the further work the unsieved and air dried sawdust was used. Thus 45g of the sawdust were weighed, soaked overnight in distilled water and thereafter Pyrex glass columns (50 cm long and 3 cm diameter) were filled with this sawdust — water suspension. The solution containing $K_2Cr_2O_7$ (1.415 g/l), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.42 g/l), $Fe(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (1.52 g/l), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.48 g/l), then $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.38 g/l) and finally $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.44 g/l) was passed through the column at a rate of 130 ml/h. The sawdust capacity of ion exchange and adsorption was determined until the first appearance of the metal ions in the filtrate. The qualitative and quantitative analytical methods such as colorimetry⁵ and spectrophotometry were applied for the heavy metals detection.

The possibility of regeneration of the sawdust was examined by passing mineral acids through it: H_2SO_4 (0.1N, 1N and 2N) and HCl (0.1N and 1N), then 0.1N H_2O_2 and 0.1N NaOH. Furthermore, the reduction ability of sawdust was tested in both systems, the percolated and the agitated, and the results were compared. It was also important to find out the optimal pH values of the treated solution while passing it through the sawdust in order to obtain its maximal capacity of heavy metals removal and reduction of hexavalent chromium.

* Present Address: Admirala Goprata 10, YU-11000 Belgrade

The results showed that the reduction of hexavalent chromium occurs at pH below 3. Furthermore, the reduction capacity for hexavalent chromium was practically unlimited. The regeneration of the sawdust was carried out by H_2SO_4 ($pH \approx 1$). However the reduction of iron (III), was not possible by passing the solution containing it through the sawdust. Comparing the three sorts of wood, the beech showed a slightly lower capacity of reduction of hexavalent chromium. However, all three sorts of wood remove the metal ions, such as Cr^{3+} , Cr^{6+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} , from the solution without exception. Thus the cation capacity for the spruce, oak and beech yields: 0.0988, 0.0991 and 0.0995 g-ion Cr/g sawdust respectively. In addition the anion capacity for the spruce yields 0.00299 g $Cr_2O_7^{2-}$ per gramme of the sawdust. The mechanism of the heavy metals removal from the examined solution appears to be a combination of ion exchange and adsorption.

ИЗВОД

ЕФЛУВЕНТИ И ЊИХОВ ТРЕТМАН КОД ГАЛВАНСКЕ ИНДУСТРИЈЕ И РЕДУКЦИЈА ШЕСТОВАЛЕНТНОГ ХРОМА

НИНА Д. ДРНДАРСКИ*

Институт за хемију, технологију и металургију, Карнегијева 4, 11000 Београд

Испитивана је редукциона моћ разних врста струготина (још један отпадни материјал) једнако као и њена способност задржавања јона тешких метала. На основу важности решавања проблема третмана ефлуената из галванске индустрије као и цене коштања ових поступака, потребно је можда да се узме у обзир могућност коришћења дрвене струготине код процеса обрађивања ових ефлуената.

(Примљено 12. децембра 1977; ревидирано 23. децембра 1977)

REFERENCES

1. V. H. Lewin, *Effl. Water Treatm. J.*, **10**, 5 (1970)
2. R. Nilsson, *Water Res.*, **5**, 51 (1971)
3. E. L. Wise, „*Wood Chemistry*“, Reinhold Publ. Co, New York 1952
4. N. J. Nikitin, „*Khimiya drevesiny i cellulozy*“, Izd. AN SSSR, Moscow 1962 p. 506
5. J. M. Kolthoff, P. J. Elving, (editors), „*Treatise on Analytical Chemistry*“, Vol. 8, Interscience Publishers, New York—London 1963
6. *Zbirka Saveznih i Republičkih propisa o vodama*, Beograd 1977

* Садашња адреса: Адмирала Гепрата 10, Београд

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités à Beograd, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Beograd

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Beograd, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског Друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенская книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université à Beograd, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DEŠPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIČOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITČEROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, A. MUK, M. MUŠEVIĆ, S. NIJEFTIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 494, 11001 Beograd

САДРЖАЈ

<i>М. Т. Ненадовић и О. И. Мићућ</i> : Реакције слободних радикала код алифатских естера*	281
<i>Б. С. Миленковић</i> : Ентропија као мера прецизности лабораторијских аналитичких метода и технолошких процеса*	289
<i>М. С. Маринковић, Т. С. Ђераић и С. В. Менџус</i> : Електрична проводљивост кобалт (II)-М-хексацијаноферата(II) (M=Co, K, NH ₄ или Cs)	295
<i>Б. В. Павловић и Т. А. Михаилиди</i> : Утицај спољашњег магнетског поља на аксијалне расподеле параметара лучне плазме*	301
<i>Б. В. Павловић и Д. В. Пејровић</i> : Хлађење периферних зона лучне плазме и испитивање расподеле густине зрачења у луку*	309
<i>С. Р. Рајић, Н. М. Ђосовић и М. Д. Дмићровић</i> : Утицај начина припремања узорака на репродуктивност спектрохемијске методе анализе трагова у магнезијум-оксиду	315
<i>Р. П. Игов и В. Ј. Вајганд</i> : Кинетичко одређивање ултрамикро-количина Cu(II) каталитичком оксидацијом 1-амино-2-нафтол-4-сулфо киселине водоникпероксидом	321
<i>С. К. Кончар-Ђурђевић и А. Чолић</i> : Нов феномен преноса масе при капљању на чврсте површине и могућност његове примене	329
<i>М. Мићровић, С. Ђвијовић, Ж. Грбавчић и Ф. Здански</i> : Примена адсорпционе методе на испитивање струјног поља дводимензионог фонтанског слоја	337
<i>С. Ђвијовић и М. Мићровић</i> : Утицај оптичких особина порозне површине на тачност адсорпционе методе	345
<i>Н. Ј. Филиповска и Х. Б. Бел</i> : Нова експериментална техника за термодинамичка мерења у течним шљакама које садрже FeO и ZnO*	353
<i>Н. Д. Дрндарски</i> : Ефлуенти и њихов третман код галванске индустрије и редукција шестовалентног хрома (Белешка)*	359

* На страном језику

CONTENTS

<i>M. T. Nenadović and O. I. Mitčić</i> : Free Radical Reactions of Aliphatic Esters . . .	281
<i>B. S. Milenković</i> : Entropy as a Measure of Precision of Laboratory Analytical Methods and Technological Processes	289
<i>M. S. Marinković, T. S. Đeranić, and S. V. Menčus</i> : Electric Conductivity of Cobalt(II)-M-Hexacyanoferrates(II) (M=Co, K, NH ₄ , or Cs)*	295
<i>B. V. Pavlović and T. S. Mihailidi</i> : Influence of the External Magnetic Field on the Axial Distribution of the Arc Plasma Parameters	301
<i>B. V. Pavlović and D. V. Petrović</i> : Cooling of the Peripheral Arc Plasma Zones and the Radiation Density Distributions in the Arc	309
<i>S. R. Rajić, N. M. Cosović, and M. D. Dmitrović</i> : Influence of the Sample Preparation Method on the Reproducibility of Spectrochemical Determination of Traces in Magnesium Oxide*	315
<i>R. P. Igov and V. J. Vajgand</i> : Kinetic Method for Determination of Ultramicro Amounts of Cu(II) by Oxidation of 1-Amino-2-naphthol-4-sulphonic Acid with Hydrogen Peroxide*	321
<i>S. K. Končar-Đurđević and A. Čolić</i> : New Mass Transfer Phenomenon Caused by Dripping on Solid Surfaces*	329
<i>M. Mitrović, S. Čvijović, Ž. Grbavčić, and F. Zdanški</i> : Application of the Adsorption Method to Investigation of the Stream Field of the Twodimensional Spouted Bed*	337
<i>S. D. Čvijović and M. Mitrović</i> : Influence of Optical Characteristics of a Coloured Porous Surface on the Accuracy of the Adsorption Method*	345
<i>N. D. Filipovska and H. B. Bell</i> : New Experimental Technique for Thermodynamic Measurements in Liquid Slags Containing FeO and ZnO	353
<i>N. D. Drndarški</i> : Treatment of Waste Water of Electroplating Industry and Reduction of Hexavalent Chromium (Note)	359

* In Serbo-Croatian with English abstracts

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Phys. Sci.

QD

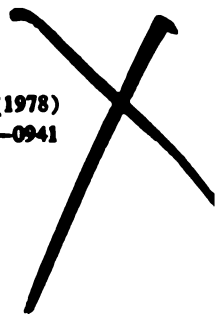
1

S77

Српско хемичко друштво

GHDBAX 43 (7) 361-455 (1978)

YU-ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
 ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
 BULLETIN БЕОГРАД
 DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
 БЕОГРАД**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕСКА 7 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

VICINAL METHYL SHIFT FROM CARBON TO CARBON IN THE
 LEAD TETRAACETATE OXIDATION OF SOME ACYCLIC ALCOHOLS*

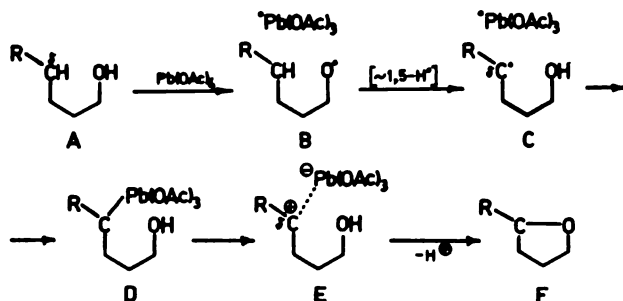
MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ**, GRADIMIR MILOŠEVIĆ,
 ALEKSANDAR MILOVANOVIĆ and ŽIVORAD ČEKOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade,
 and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 27 March 1978)

The results of the lead tetracetate oxidation of 5,5-dimethyl-1-hexanol (Ia) and 6,6-dimethyl-2-heptanol (Ib), *i. e.* alcohols in which the δ -carbon is secondary (methylene carbon) and part of a neopentyl-type system, have shown that the intermediate, electron-deficient species (E-I), produced in these reactions, have sufficient δ -carbonium ion character to undergo, in part, skeletal rearrangement by way of 1,2-methyl migration. It has also been confirmed, on the example of 4,5-dimethyl-1-hexanol (IX), that alcohols with a tertiary δ -carbon (*i. e.* a δ -methine group) are oxidized by lead tetraacetate to relatively stable δ -carbocations (E-IX), which cyclize (to ethers) in reduced yield, but undergo readily other reactions characteristic of tertiary carbonium ions.

In the reaction with lead tetraacetate (hereafter referred to as LTA), saturated aliphatic alcohols (A) containing a δ -methyl, δ -methylene or δ -methine group undergo intramolecular ring closure to give cyclic ethers of the tetrahydrofuran type (F)²⁻⁵. This process is considered²⁻⁵ to involve (Scheme 1) alkoxy radical formation (B), 1,5-hydrogen transfer from δ -carbon to the radicalic oxygen (B→C), oxidation of the resulting δ -carbon radical (C) to the corresponding δ -carbonium ion (E) by lead(IV) or lead(III) species, eventually via an organo-lead intermediate (D), and finally internal nucleophilic attack at the δ -cationic site by the hydroxyl oxygen (E→F).



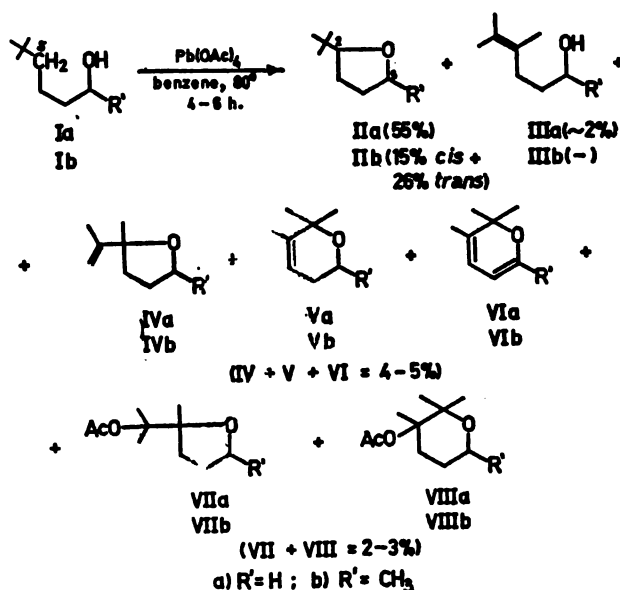
Scheme 1

* Communication 38 on "Reactions with lead tetraacetate". For paper 37 see reference 1.

** Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The degree of carbonium ion character at the δ -carbon in (E), as reflected by reactions other than internal O—C bond formation (E→F), such as proton elimination, intermolecular acetate anion (or acetic acid) addition, methyl group migration, etc., appears to be low when δ -C is primary, *i. e.* part of a δ -methyl group⁶, but substantial when δ -C is tertiary, *i. e.* part of a δ -methine group⁷⁻⁹. In the present work we have studied the behaviour of the intermediate species (E) which are generated in the course of the LTA oxidation of 5,5-dimethyl-1-hexanol (Ia) and 6,6-dimethyl-2-heptanol (Ib), *i. e.* in which δ -C is secondary (δ -methylene group) and attached to a *tert*-butyl group, thus forming part of a neopentyl-type system.

When these two alcohols (Ia and Ib) were treated with one molar equivalent of LTA in refluxing benzene, they afforded products II—VIII (a and b, respectively), shown in Scheme 2*.



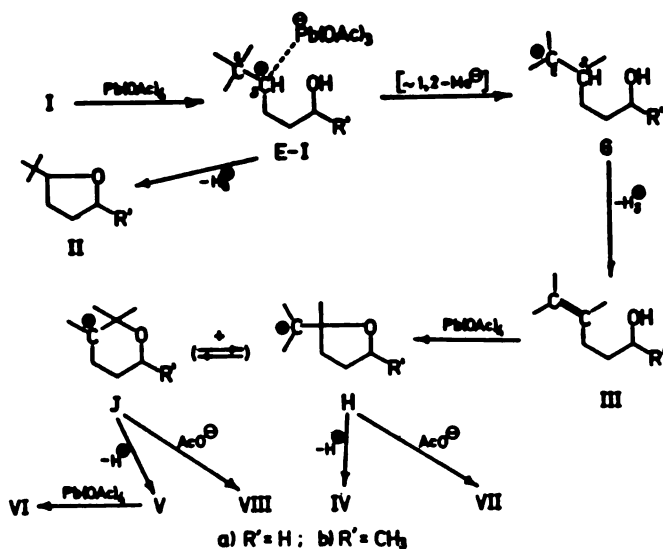
Scheme 2

As expected, in both cases by far the major cyclization product was the corresponding „normal“ tetrahydrofuran-type ether (II)**, arising from internal O—C bond formation in the intermediate species (E-I) (Scheme 3). However, the other (unsaturated and acetoxyated) five-membered and six-membered cyclic ether products (IV—VIII) cannot be derived directly from (E-I); their formation must involve conversion of a rearranged intermediate to the unsaturated alcohol (III) (Scheme 3), which then reacts further with LTA, by way of intramolecular addition of the hydroxyl oxygen to the ethylenic bond^{1,3-5}, to give, probably via

* Other products formed in the LTA oxidation of (Ia), (Ib) and (IX) were the expected acetate and formate esters of the starting alcohols (10—15 and 2—4% yield, respectively). In addition, unreacted alcohol was usually recovered in 5—15% yield.

** Both diastereomers of the cyclic ether (IIb) were obtained from the secondary alcohol (Ib), the *cis/trans* ratio being 36.5 : 63.5⁸⁻¹⁰.

the intermediate carbonium ions (H) and (J)^{1,3-5}, the final cyclization products (IV—VIII). Since it appears that alkyl groups do not undergo 1,2-shift by way of free radicals¹¹, but only by hererolytic processes¹², the rearranged intermediate must be the tertiary ϵ -carbonium ion (G) (Scheme 3), resulting from 1,2-methide anion migration in the neopentyl-type δ -carbonium ion (E-I). The olefinic alcohol (IIIa), *i. e.* 4,5-dimethyl-4-hexen-1-ol, was actually detected (as a minor component) among the reaction products formed in the LTA oxidation of (Ia) (Scheme 2).



Scheme 3

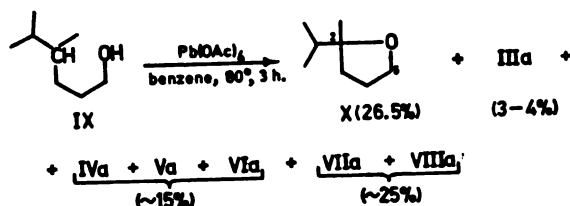
When subjected, in a separate experiment, to the action of LTA in refluxing benzene, this unsaturated alcohol (IIIa) afforded the same unsaturated and acetoxyated five-membered and six-membered cyclic ethers (*i. e.* IVa—VIIIa) as those produced in the LTA reaction of alcohol (Ia), thus confirming the correctness of the sequence given in Scheme 3*.

When 4,5-dimethyl-1-hexanol (IX) was oxidized with one molar equivalent of LTA in refluxing benzene, it afforded (Scheme 4) the normal cyclization product, *i. e.* 2-methyl-2-isopropyltetrahydrofuran (X), albeit in reduced yield, but also the olefinic alcohol (IIIa) and substantial amounts of its further oxidation products, namely the unsaturated and acetoxyated cyclic ethers (IVa—VIIIa).

In this case, since the intermediate δ -carbonium ion (E-IX) (Scheme 5) is tertiary and relatively stable, it undergoes not only internal ether ring closure to give (X), but also, to a considerable extent, adjacent proton elimination with formation of the unsaturated alcohol (IIIa), which then reacts further with LTA as described above. Therefore, in the reaction with LTA, 4,5-dimethyl-1-hexanol (IX) behaves similarly to other alcohols containing a tertiary δ -carbon atom, *i. e.* a δ -methine group⁷⁻⁹.

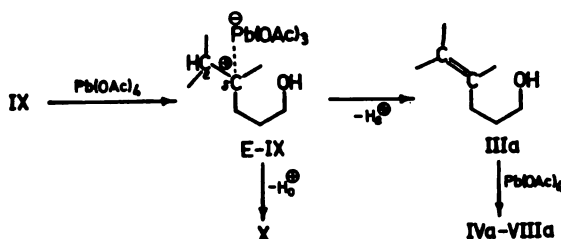
* The cyclic diene ethers (VI) are probably formed by further LTA oxidation of the monoolefinic ethers (V). Such dehydrogenation of dihydrofuran-type ethers (*e. g.* V) to pyran-type ethers (*e. g.* VI) by means of LTA has been observed previously^{9b}.

This study has shown that in the LTA oxidation of alcohols containing a secondary δ -carbon (*i. e.* a δ -methylene group), the intermediate electron-deficient species (such as E-I) have sufficient δ -carbonium ion character to undergo



Scheme 4

partially (in the case of I to the extent of 8–10%) rearrangement by way of 1,2-alkyl shift (naturally when the structure of the substrate is appropriate for such



Scheme 5

a skeletal rearrangement). It has also been confirmed that alcohols (such as IX) with a tertiary δ -carbon (*i. e.* a δ -methine group) are oxidized by LTA to relatively stable δ -carbocations (such as E-IX), which cyclize in reduced yield, but undergo readily other reactions characteristic of tertiary carbonium ions. From these and previous results it can be concluded that the δ -carbonium ion character of the intermediate species generated in the LTA oxidation of alcohols, as reflected by reactions other than ether ring closure, increases from primary (methyl) to secondary (methylene) to tertiary (methine) δ -carbon*.

Acknowledgment. — The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL**

Instruments and techniques used for gas chromatography, fractional distillation and for recording spectral (IR, NMR and mass) data were the same as those described previously¹⁵. Columns for gas chromatography consisted of Carbowax 20M, Apiezon L, Silicone Gum Rubber

* This order corresponds to the well known stability order of alkylcarbonium ions¹³ and to the relative ease of one-electron oxidation (also by Pb(IV) and Pb(III) species) of primary, secondary and tertiary alkyl radicals to the corresponding cationic species (or to other oxidation products formally derived from these carbonium ions)¹⁴.

** Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić), and elemental microanalyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of our Department.

SE-30 and TCEP [1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane] adsorbed on Chromosorb P or Celite. All compounds synthesized for use as reactants or for comparison purposes, as well as reaction products isolated in the LTA oxidations, gave satisfactory elemental analyses.

Starting alcohols

Preparation of 5,5-dimethyl-1-hexanol (Ia): Reduction of commercial 3,3-dimethylbutyric acid with LiAlH_4 in diethyl ether in the usual way (refluxing period 8—9 hours) afforded 3,3-dimethyl-1-butanol, b. p. 142—143°^{16,17}, in 79% yield. The triphenylphosphine-bromine method¹⁸ was used to convert this alcohol (in 75% yield) into 1-bromo-3,3-dimethylbutane, b. p. 137—138°^{17,19}. Reaction between the Grignard reagent of this bromide and ethylene oxide in Et_2O (which was performed as described for the synthesis of 1-hexanol²⁰) gave 43% of 5,5-dimethyl-1-hexanol (Ia), b. p. 177—179°²¹; IR (neat): $\nu_{\text{max}} = 3350, 2960, 1380, 1085\text{—}1050\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 0.88$ (nine H, Me_2C , s), 1.27 (six H, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$ and $\text{H}_2\text{C}(4)$, m), 3.54 (two H, $\text{H}_2\text{C}(1)$, t, $J = 6\text{ Hz}$).

5,5-Dimethyl-1-hexyl acetate; IR (neat): $\nu_{\text{max}} = 2975, 2890, 1730, 1380, 1240, 1050\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 0.92$ (nine H, Me_2C , s), 1.30 (four H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ and $\text{H}_2\text{C}(4)$, m), 1.55 (two H, $\text{H}_2\text{C}(2)$, bm), 2.01 (three H, AcO , s), 4.05 (two H, $\text{H}_2\text{C}(1)$, t, $J = 6\text{ Hz}$).

5,5-dimethyl-1-hexyl formate; IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 1720, 1175\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 0.89$ (nine H, Me_2C , s), 1.28 (four H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ and $\text{H}_2\text{C}(4)$, m), 1.55 (two H, $\text{H}_2\text{C}(2)$, m), 4.15 (two H, $\text{H}_2\text{C}(1)$, t, $J = 6\text{ Hz}$), 7.98 (one H, H—COO , s).

Preparation of 6,6-dimethyl-2-heptanol (Ib): 4,4-Dimethyl-1-pentene, b. p. 71—72°²² obtained from *tert*-butyl chloride, Mg and allyl bromide²², was converted, by addition of dry HBr at 0° (in the presence of a trace of benzoyl peroxide and UV light), to 1-bromo-4,4-dimethylpentane, b. p. 72—73° at 35 mm²². By treating the Grignard reagent of this bromide with acetaldehyde (as described for the synthesis of 3-methyl-1-butanol²³), 6,6-dimethyl-2-heptanol (Ib), b. p. 90—92° at 45 mm, was obtained in 42% yield; IR (neat): $\nu_{\text{max}} = 3350, 2970, 2880, 1375, 1135\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 0.89$ (nine H, Me_2C , s), 1.12 (three H, $\text{H}_2\text{C}(1)$, d, $J = 6\text{ Hz}$), 1.1—1.5 (six H, $\text{H}_2\text{C}(3)$, $\text{H}_2\text{C}(4)$ and $\text{H}_2\text{C}(5)$, complex absorption), 3.75 (one H, $\text{HC}(2)$, m).

6,6-Dimethyl-2-heptyl acetate; IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 2960, 2860, 1740, 1370, 1240\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 0.88$ (nine H, Me_2C , s), 1.10 (three H, $\text{H}_2\text{C}(1)$, d, $J = 6\text{ Hz}$), 1—1.5 (six H, $\text{H}_2\text{C}(3)$, $\text{H}_2\text{C}(4)$ and $\text{H}_2\text{C}(5)$, complex absorption), 1.97 (three H, AcO , s), 4.85 (one H, $\text{HC}(2)$, m).

Preparation of 4,5-dimethyl-1-hexanol (IX): 3-Methyl-2-butanol²² was converted in 75% yield, by the triphenylphosphine-bromine method¹⁸, to 2-bromo-3-methylbutane, b. p. 49—51° at 75 mm²⁴. The Grignard reagent of this bromide was treated with allyl bromide (following the procedure for the synthesis of 4,4-dimethyl-1-pentene²²), to give, in 48% yield, 4,5-dimethyl-1-hexene, b. p. 109—111°. This olefin was converted in 60% yield, by hydroboration and oxidative decomposition of the resulting trialkyl borane with alkaline hydrogen peroxide (according to the general procedure²⁵), to 4,5-dimethyl-1-hexanol (IX), b. p. 87—89° at 18 mm²⁶, which was purified by preparative gas chromatography (Carbowax 20M, 130°); IR (neat): $\nu_{\text{max}} = 3330, 2960, 2870, 1460, 1380\text{ (d)}, 1055\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 0.83$ and 0.88 (nine H, $\text{Me}_2\text{C}(5)$ and $\text{MeC}(4)$, two doublets, $J = 6.5\text{ Hz}$), 1.1—1.8 (six H, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$, $\text{HC}(4)$ and $\text{HC}(5)$, bm), 3.59 (two H, $\text{H}_2\text{C}(1)$, t, $J = 6\text{ Hz}$).

4,5-Dimethyl-1-hexyl acetate; IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 1740, 1470, 1380\text{ (d)}, 1240, 1035\text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 0.83$ and 0.87 (nine H, $\text{Me}_2\text{C}(5)$ and $\text{MeC}(4)$, two doublets, $J = 6.5\text{ Hz}$), 1.1—1.9 (six H, $\text{H}_2\text{C}(2)$, $\text{H}_2\text{C}(3)$, $\text{HC}(4)$ and $\text{HC}(5)$, complex absorption), 1.98 (three H, AcO , s), 4.05 (two H, $\text{H}_2\text{C}(1)$, t, $J = 6.5\text{ Hz}$).

Lead tetraacetate oxidations

The lead tetraacetate oxidations were performed (until disappearance of tetravalent lead) according to the general procedure described previously³, with 0.05 mol of alcohol, 0.05 mol + 5% excess of lead tetraacetate, 0.05 mol + 10% excess of anhydrous calcium carbonate (dried over phosphorus pentoxide) and 150 ml of sodium-dried benzene. After the usual work-up³, the reaction mixture was first roughly separated by fractional distillation (a. atmospheric pressure and in *vacuo*) and the resulting fractions were then subjected to gas chromatography (analytical and preparative). The products isolated by preparative gas chromatography were identified and characterized on the basis of elemental analyses and spectral (IR, NMR and mass) data.

The unsaturated alcohol product (IIIa), isolated in the LTA oxidation of alcohols (Ia) and (IX), was identical to synthetic 4,5-dimethyl-4-hexen-1-ol (IIIa), and the unsaturated and acetoxyated five-membered and six-membered cyclic ether products (IV—VIII) obtained from

alcohols (Ia) and (IX) (products IVa—VIIIa), and from alcohol (Ib) (*i. e.* products IVb—VIIIb), were the same as those formed in separate LTA oxidations of the olefinic alcohols (IIIa) and (IIb), respectively*.

In addition to cyclic ether products, the acetate and formate esters of the starting alcohols were obtained in all oxidations (in 10—15 and 2—4% yield, respectively), and were compared with the corresponding authentic esters of alcohols (Ia), (Ib) and (IX), which were prepared by usual procedures.

The major reaction product obtained in 55% yield in the LTA oxidation of 5,5-dimethyl-1-hexanol (Ia) was 2-*t*-butyltetrahydrofuran (IIa) (Scheme 2); IR (neat): ν_{\max} = 2970, 2880, 1380, 1080, 1050 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 0.87 (nine H, $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}(2)$, s), 1.75 (four H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ and $\text{H}_2\text{C}(4)$, m), 3.38 (one H, $\text{HC}(2)$, m), 3.70 (two H, $\text{H}_2\text{C}(5)$, m).

The major reaction product obtained in 41% yield in the LTA oxidation of 6,6-dimethyl-2-heptanol (Ib) was 2-*t*-butyl-5-methyltetrahydrofuran (IIb) (Scheme 2). The *cis* and *trans* isomers of this cyclic ether (IIb) could be separated by gas chromatography (TCEP column, at 90°), whereby the yield of *cis*-IIb was 15% and of *trans*-IIb 26%. Based on the known gas-chromatographic behaviour and the observed NMR spectral differences of the diastereomers of other, previously studied 2,5-dialkyltetrahydrofurans^{3,27}, the *cis* configuration was assigned to the isomer of (IIb) which had a shorter gas-chromatographic retention time (on various columns) and NMR signals for α -protons [*i. e.* at C(2) and C(5)] located at higher field. *cis*-2-*t*-Butyl-5-methyltetrahydrofuran (*cis*-IIb); IR (neat): ν_{\max} = 2980, 1385, 1100, 1030, 1015, 910, 890 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 0.88 (nine H, $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}(2)$, s), 1.20 (three H, $\text{Me}-\text{C}(5)$, d, J = 6 Hz), 1.68 (four H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ and $\text{H}_2\text{C}(4)$, bm), 3.70 (two H, $\text{HC}(2)$ and $\text{HC}(5)$, bm). *trans*-2-*t*-Butyl-5-methyltetrahydrofuran (*trans*-IIb); IR (neat): ν_{\max} = 2980, 1385, 1100, 1050, 1015, 910, 890 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 0.85 (nine H, $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}(2)$, s), 1.18 (three H, $\text{Me}-\text{C}(5)$, d, J = 6 Hz), 1.70 (four H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ and $\text{H}_2\text{C}(4)$, bm), 3.80 (two H, $\text{HC}(2)$ and $\text{HC}(5)$, bm).

The major reaction product obtained in 26.5% yield in the LTA oxidation of 4,5-dimethyl-1-hexanol (IX) was 2-isopropyl-2-methyltetrahydrofuran (X) (Scheme 4); IR (CCl_4): ν_{\max} = 1475, 1380 (d), 1090, 1050, 905 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 0.85 and 0.90 (six H, $\text{Me}_2\text{C}-\text{C}(2)$, two doublets, J = 6.5 Hz), 1.09 (three H, $\text{Me}-\text{C}(2)$, s), 1.25 (one H from isopropyl group $\text{>CH}-\text{C}(2)$, m), 1.74 (four H, $\text{H}_2\text{C}(3)$ and $\text{H}_2\text{C}(4)$, m), 3.77 (two H, $\text{H}_2\text{C}(5)$, m).

ИЗВОД

ВИЦИНАЛНО ПРЕМешТАЊЕ МЕТИЛ-ГРУПЕ СА УГЉЕНИКА
НА УГЉЕНИК ПРИ ОЛОВО-ТЕТРАЦЕТАТНОЈ ОКСИДАЦИЈИ
НЕКИХ АЦИКЛИЧНИХ АЛКОХОЛА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ГРАДИМИР МИЛОШЕВИЋ
АЛЕКСАНДАР МИЛОВАНОВИЋ и ЖИВОРАД ЧЕКОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичкој факултету
Универзитет у Београду и Институт за хемију,
технолозију и металургију, Београд

Резултати олово-тетрацетатне оксидације 5,5-диметил-1-хексанола (Ia) и 6,6-диметил-2-хептанола (Ib), дакле алкохола код којих је δ -угљеник секундарни (тј. метилениски) и део неопентилног система, указују да интермедијарне електрон-дефицитарне молекулске врсте (E-I), које постају у току реакције, имају довољно изражени δ -карбонијум-јонски карактер да би се, делимично, премештале процесом 1,2-миграције метил-групе. Такође је потврђено, на примеру 4,5-диметил-1-хексанола (IX), да се алкохоли са терцијарним δ -угљеником (тј. δ -метинском групом) оксидују помоћу олово-тетрацетата у релативно стабилне δ -карбокатионе (E-IX), који циклизују у смањеном приносу али подложку, у знатној мери, другим реакцијама карактеристичним за терцијарне карбонијум-јоне.

(Примљено 27. марта 1978)

* The synthesis of 4,5-dimethyl-4-hexen-1-ol (IIIa) and 5,6-dimethyl-5-hepten-2-ol (IIIb), their LTA oxidations and the characterization of the resulting cyclic ether product. (*i. e.* IV—VIII, a and b, respectively) will be described in a forthcoming publication.

REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Đokić-Mazinjanin, D. Marinković and S. Konstantinović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 69 (1978)
2. K. Heusler and J. Kalvoda, *Angew. Chem.*, **76**, 518 (1964); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **3**, 525 (1964), and references therein
3. M. Lj. Mihailović and Ž. Čeković, *Synthesis*, 209 (1970), and references therein
4. M. Lj. Mihailović and R. E. Partch, in "Selective Organic Transformations", Vol. 2, ed. by S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York—London 1972, pp. 97—182, and references therein
5. M. Lj. Mihailović, *Lect. Heterocycl. Chem.*, **3**, 111 (1976) and references therein
6. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković and D. Jeremić, *Tetrahedron*, **21**, 2813 (1965)
7. D. Hauser, K. Schaffner and O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1883 (1964); D. Hauser, K. Heusler, J. Kalvoda, K. Schaffner and O. Jeger, *Ibid.*, **47**, 1961 (1964)
8. S. Moon and B. H. Waxman, *J. Org. Chem.*, **34**, 288 (1969)
9. (a) M. Lj. Mihailović, S. Konstantinović, A. Milovanović, J. Janković, Ž. Čeković and D. Jeremić, *Chem. Commun.*, 236 (1969); (b) D. Jeremić, S. Konstantinović, A. Milovanović, Ž. Čeković and M. Lj. Mihailović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **40**, 421 (1975)
10. M. Lj. Mihailović, S. Gojković and S. Konstantinović, *Tetrahedron*, **29**, 3675 (1973), and references therein
11. C. Walling, in "Molecular Rearrangements", Vol. 1, ed. by P. de Mayo, Interscience, New York 1963, pp. 407—455; R. Kh. Freidlina, in "Advances in Free-Radical Chemistry", Vol. I, ed. by G. H. Williams, Logos Press — Academic Press, London—New York 1963, pp. 211—278; J. Wilt, in "Free Radicals", Vol. I, ed. by J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York—London 1973, pp. 333—501; D. C. Nonhebel and J. C. Walton, "Free-Radical Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge 1974, pp. 498—532, and references cited in these articles
12. Y. Pocker, in "Molecular Rearrangements", Vol. 1, ed. by P. de Mayo, Interscience, New York 1963, pp. 1—25; D. Bethel and V. Gold, "Carbonium Ions", Academic Press, London—New York 1967, pp. 204—218; C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Second Ed., Cornell University Press, Ithaca—London 1969, pp. 723—787, and references cited in these articles
13. J. L. Franklin, in "Carbonium Ions", Vol. I, ed. by G. A. Olah and P. von Schleyer, Wiley-Interscience, New York—London 1968, pp. 77—110; G. A. Olah and J. A. Olah, *Ibid.*, Vol. II, 1970, pp. 715—782, and references cited in these articles
14. J. K. Kochi, in "Free Radicals", Vol. I, ed. by J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York—London, 1973, pp. 591—682, and references therein; J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3609 (1965); J. K. Kochi, J. D. Bacha and T. W. Bethea III, *Ibid.*, **89**, 6538 (1967); K. Heusler, *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1520 (1969)
15. M. Lj. Mihailović, J. Bošnjak and Ž. Čeković, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1015 (1974)
16. R. C. Huston and A. H. Agett, *J. Org. Chem.*, **6**, 123 (1941)
17. G. M. Whitesides, J. P. Sevenair and R. W. Goetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1135 (1967)
18. G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein and B. C. Chung, *Ibid.*, **86**, 964 (1964); see also G. A. Wiley, B. M. Rein and R. L. Hershkowitz, *Tetrahedron Letters*, 2509 (1964)
19. L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1152 (1945)
20. E. E. Dreger, *Org. Syn., Coll. Vol. I*, 306 (1941)
21. I. E. Dolgii and A. P. Meshcheryakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, 2004 (1966); *Chem. Abstr.*, **66**, 64966 (1967)
22. F. C. Whitmore and A. H. Homeyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4555 (1933)
23. N. L. Drake and G. B. Cooke, *Org. Syn., Coll. Vol. II*, 406 (1943)
24. W. J. Bailey and S. S. Hirsch, *J. Org. Chem.*, **28**, 2894 (1963)
25. H. C. Brown, K. J. Murray, L. J. Murray, J. A. Snover and G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4233 (1960)
26. A. Debal, T. Cuvigny and M. Larchevêque, *Synthesis*, 391 (1976)
27. M. Lj. Mihailović, R. I. Mamuzić, Lj. Žigić-Mamuzić, J. Bošnjak and Ž. Čeković, *Tetrahedron*, **23**, 215 (1967); M. Lj. Mihailović, S. Gojković and Ž. Čeković, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2460 (1972); see also D. Cagnaire and P. Monzeglio, *Bull. Soc. Chim. France*, 474 (1965).

STEREOSELECTIVITY IN THE REACTION OF
endo-5-NORBORNENE-2-CARBOXALDEHYDE
WITH SOME ALKYL MAGNESIUM HALIDES

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, VLADIMIR ANDREJEVIĆ, MILAN M. MIHAILOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

and

JOVAN MILOVANOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science,
Svetozar Marković University, Kragujevac*

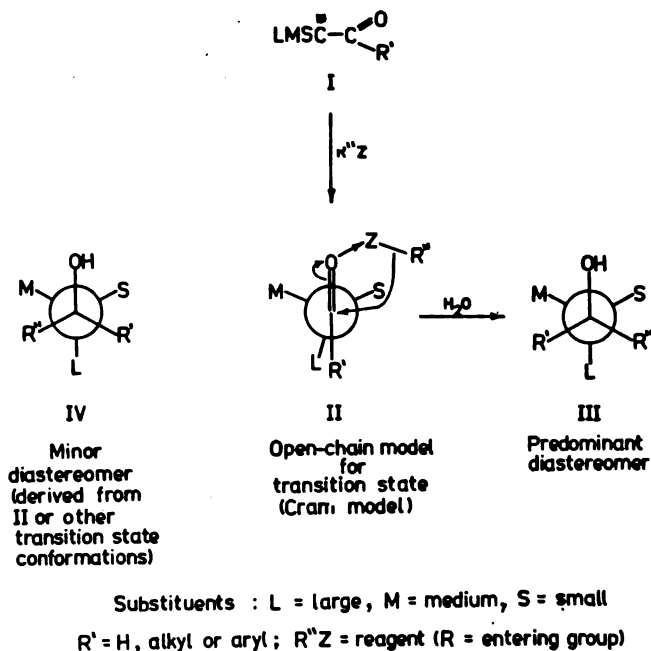
(Received 25 April 1978)

In the reaction of racemic *endo*-5-norbornene-2-carboxaldehyde (V) with methyl-, ethyl- and isopropylmagnesium bromide or iodide, *endo*- α -alkyl-5-norbornene-2-methanols (VII) with the 2*S*, α *R* or 2*R*, α *S* configuration were always formed in excess over the corresponding diastereometric *endo*-alcohols (VIII) with the 2*S*, α *S* or 2*R*, α *R* configuration (Scheme 2, Table I). In these nucleophilic additions stereoselectivity was low for the methyl Grignard reagents, but increased when progressing to ethyl- and isopropylmagnesium halides. Steric control of these 1,2-asymmetric reactions is discussed in terms of open-chain transition state models of the Cram and Karabatsos type (VA, VB, and VC, VD, respectively).

The open-chain model (II, Scheme 1) for Cram rule of steric control of 1,2-asymmetric induction has been successfully applied in many cases for the qualitative interpretation and prediction of the preferred stereochemical course of kinetically controlled reactions of chiral aldehydes and ketones (I) with a variety of organo-metallic and complex metal hydride reagents ($R''Z$)¹⁻³. According to this rule, which is valid when no halogen or heteroatoms are involved in substituents S, M and L, in noncatalytic 1,2-asymmetric addition reactions of this type „that diastereomer (*i. e.* III) will predominate which would be formed by the approach of the entering group (R'' of the reagent $R''Z$) from the less hindered side of the carbonyl double bond when the rotational conformation of the C(α)—C (carbonyl) bond is such (*i. e.* II) that the C=O bond (with its oxygen generally coordinated to the reagent and therefore representing a bulky group) is flanked by the two least bulky groups (S and M) attached to the asymmetric α -carbon atom“. The minor diastereomer (*i. e.* IV) would be formed either from II (by attack from the more hindered side M), or from other transition state conformations (by approach of the entering group from the side of the small substituent S). In the application of the open-chain model II (and other models as well^{2,3}) the major problem is the ordering of the groups at the α -chiral center with respect to their effective size (*i. e.* L = large, M = medium, S = small)^{2,3}. When hydrogen is present (at the α -asymmetric carbon atom) it is always the smallest group

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

(S), while for other simple saturated alkyl groups (as substituents attached to the α -carbon atom) the relative size (bulk) order usually follows the Cahn-Ingold-Prelog sequence rule⁴, e. g. $\text{CH}_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{CH} < (\text{CH}_3)_3\text{C}$; the phenyl



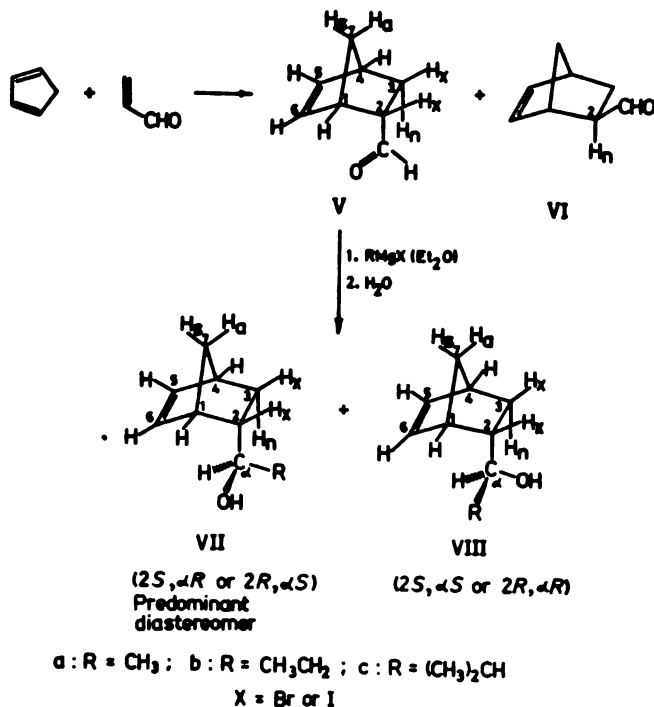
Scheme 1

group is larger than all alkyl groups (including, probably, even the *t*-butyl group) and than the benzyl group. However, when more complicated structures are involved (as substrates), the sequence rule can not be applied to determine the effective size of the substituent groups, and each case must be considered and analysed separately.

Such an example is *endo*-5-norbornene-2-carboxaldehyde (V), which was used, in the present study, as substrate for investigating the extent of 1,2-asymmetric induction in reactions with some alkylmagnesium halides, *i. e.* the stereoselectivity of conversion (of V) to the diastereomeric *endo*- α -alkyl-5-norbornene-2-methanols (VII and VIII). The results obtained are presented in Scheme 2 and Table I.

Cram-type models. — In the *endo*-aldehyde V the α -asymmetric carbon atom, *i. e.* C(2), is attached to H(2-*exo*), C(3)HHC and C(1)HCC (Scheme 2). According to the Cahn-Ingold-Prelog sequence rule the order of increasing priority is $\text{H}(2) < \text{C}(3) < \text{C}(1)$. If this would also represent the size group order, then the favoured open-chain transition state model for the Grignard addition would be conformation VA (Scheme 3) and the diastereometric alcohols VIII should be formed in excess. On the other hand, from inspection of molecular models, constructed according to literature values for bond angles, dihedral angles and bond

lengths⁵, it appears that conformation VB for the transition state model is somewhat more stable than conformation VA, *i. e.* that C(3) acts as large (L) and C(1) as medium (M) group, since in this conformation (VB) the distance O \cdots H(1)



Scheme 2 *

TABLE I

Stereoselectivity in the conversion of endo-5-norbornene-2-carboxaldehyde (V) to the diastereomeric endo- α -alkyl-5-norbornene-2-methanols (VII and VIII) by means of alkylmagnesium halides

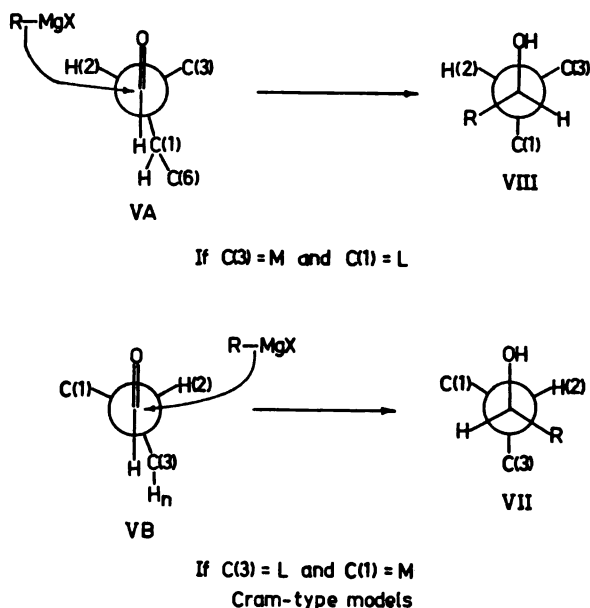
Run	Reagent RMgX	Products VII and VIII ^a	Ratio VII : VIII ^b	Stereoselectivity (in %)
1	MeMgBr	a (R = Me)	52 : 48 (1.08)	4
2	MeMgI	a (R = Me)	53 : 47 (1.13)	6
3	EtMgBr	b (R = Et)	59 : 41 (1.44)	18
4	EtMgI	b (R = Et)	56 : 44 (1.27)	12
5	<i>i</i> -PrMgBr	c (R = <i>i</i> -Pr)	67 : 33 (2.03)	34
6	<i>i</i> -PrMgI	c (R = <i>i</i> -Pr)	62 : 38 (1.63)	24

^a See Scheme 2.

^b In runs 1–4 the VII : VIII ratio was calculated from g:s chromatograms, whereas in runs 5 and 6 this ratio was estimated from NMR spectra.

* Abbreviations used for designating hydrogens: x = *exo*, n = *endo*, s and σ = *syn* and *anti* (with respect to the double bond). The groups attached to the carbinol carbon atom are designated by H(x) and R(x).

(about 3.1 Å) is slightly greater than the distance $O \cdots H(3\text{-endo})$ (about 2.9 Å) in conformation VA, and that therefore the Grignard reactions should be mainly controlled by VB and should afford as major diastereomer the alcohols VII (Scheme 3)*.



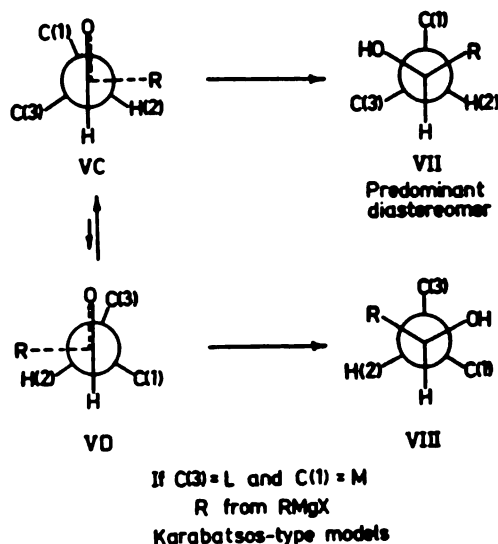
Scheme 3

Table I shows the ratios of the diastereomeric alcohols (VII : VIII) obtained (in 70–85% yield) in the reaction of the *endo*-aldehyde V with methyl-, ethyl- and isopropylmagnesium bromide and iodide. It can be seen (i) that the alcohols VII were always formed in excess over their diastereomers VIII, (ii) that stereoselectivity was low when methylmagnesium halide was used as Grignard reagent, but, as expected, increased with increasing steric bulk of the entering alkyl group, *i. e.* when progressing from methyl- to ethyl- to isopropylmagnesium halide, and (iii) that alkylmagnesium bromides were equal to, or more effective than the corresponding iodides in producing preferentially the diastereomers VII³.

From these results it appears that conformation VB (Scheme 3) in the Cram-type model should be used for interpreting and/or predicting the stereochemical outcome of Grignard addition reactions performed with the *endo*-aldehyde V.

* It should be noted that in conformation VA (Scheme 3) the C(carbonyl)-H(aldehyde) bond is *gauche* with respect to the C(1)-H and C(1)-C(6) bonds, whereas in conformation VB this bond is eclipsed with the C(3)-H(*endo*) bond (the distance between H(aldehyde) and H(3-*endo*) being about 2.3 Å). This difference is probably not particularly significant in the case of the transition state conformations derived from the *endo*-aldehyde V, but could be of some importance for the stereochemical course of reactions involving as substrates ketones of the *endo*-2-alkanoyl-5-norbornene type.

Karabatsos-type models. It is also possible, and perhaps even more convenient, to consider as models the transition state conformations corresponding to aldehyde V with eclipsed carbonyl and staggered aldehyde hydrogen, as in the Karabatsos semiempirical treatment of steric control of 1,2-asymmetric induction^{2,3,6}. In that case, according to molecular models and taking the same size order of groups as above, *i. e.* $H(2\text{-}exo) < C(1) < C(3)$, among conformations in which approach of the nucleophile is sterically least hindered (and these are the two conformations VC and VD shown in Scheme 4), conformation VC (leading to the diastereomers



Scheme 4

VII) appears to be somewhat more stable than conformation VD (which affords the diastereomeric alcohols VIII), this being in agreement with the preferential formation of the diastereomers VII from aldehyde V and alkylmagnesium halides (Scheme 2, Table I)*.

Assignment of configuration. — The relative configurations of the diastereomeric α -methyl substituted alcohols VIIa and VIIIa were determined previously by first-order analysis of their 1H NMR spectra, by the lanthanide induced shift technique and by conversion to cyclic ether products⁸. In the present study, the α -ethyl substituted alcohols VIIb and VIIIb, which could be separated by gas chromatography, were configurationally characterized by comparison of their 1H NMR spectra with those of the lower homologues VIIa and VIIIa. Namely, in the diastereomers VII (a and b), with shorter gas-chromatographic retention time, the signal for the 3-*endo* proton is displaced upfield and is located in the 0.5 ppm region, whereas the signals for the two olefinic protons H(5) and H(6) are equivalent and situated at about 6.1 ppm ($w/2 = 4-5$ Hz). In the diastereomers VIII (a and b), with longer gas-chromatographic retention time, the signal

* The Felkin-type transition state models^{2,3,7} can be also applied, in a similar way, for the interpretation of the stereochemical results described above.

of the 3-*endo* proton is found at lower field (in the 0.9 ppm region), while the signals for the two olefinic protons are distinctly separated from one another (by about 0.2—0.3 ppm), the H(5) signal being located at about 6.1 ppm and the H(6) signal at about 5.8—5.9 ppm. As for the α -isopropyl substituted alcohols VIIc and VIIIc, which could not be separated by gas chromatography (or other methods), their relative amounts in the reaction mixtures were estimated by comparing the intensity of the NMR signal at 0.51 ppm [H(3n) of VIIc] with the intensities of the signals for the olefinic protons at 5.82 ppm [H(6) of VIIIc] and at about 6.1 ppm [H(5)+H(6) of VIIc and H(5) of VIIIc]. The VIIc : VIIIc ratio calculated in this way was confirmed by applying the lanthanide induced shift technique, using Eu(fod)₃ as shift reagent, and by comparing the induced separations of the proton signals of the VIIc+VIIIc mixture [particularly of H(α) and H(6)] with the previously studied induced chemical shifts of protons of the pure diastereomers VIIa and VIIIa⁸. From these considerations, the 2*S*, α *R* or 2*R*, α *S* configuration was assigned to the racemic alcohols VII (a, b and c), and the 2*S*, α *S* or 2*R*, α *R* configuration to their diastereomers VIII (a, b and c).

It should be noted that alcohols VII and VIII (a, b and c) were obtained previously by several authors^{9,10}, but always as diastereomeric mixtures (VII + VIII, not separated) and, apparently, in some cases even together with the corresponding *exo*-alcohols. Only recently, as mentioned above, the mixture of the diastereomeric α -methyl substituted *endo*-alcohols (VIIa+VIIIa), prepared by lithium aluminium hydride reduction of *endo*-2-acetyl-5-norbornene, was separated by preparative gas chromatography, and each (pure) diastereomer was then characterized and further investigated⁸.

Acknowledgements. — The authors wish to express their thanks to Dr. Slobodan Milosavljević (Department of Chemistry, Faculty of Science, Beograd) for his valuable help in the interpretation and correlation of NMR spectral data. They are also grateful to the Serbian Research Fund and to the Serbian Academy of Sciences and Arts for financial support.

EXPERIMENTAL*

Gas chromatography: Varian Aerograph instrument, Series 1400 (flame-ionization detector) for analytical purposes; Varian Aerograph instrument, Model 700 (thermistor detector) for preparative separations; the columns (2 m \times 2 mm analytical, and 4 m \times 4 mm or 6 m \times 8 mm preparative) consisted of Carbowax 20M and TCEP** (which was silylated for preparative work), as stationary phases, adsorbed on Chromosorb P 60/80 (3—10% analytical, 10% preparative); carrier gas — H₂ and Ar; the temperature was programmed for analytical work. *IR spectra:* Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer, Model 337 (the substances were recorded neat or in CCl₄ solution). *NMR spectra:* Varian Spectrometer A-60A (60 MHz); CCl₄ solutions and TMS as internal standard were used (chemical shifts are given in δ ppm values, coupling constants f in Hz; abbreviations: s — singlet, d — doublet, t — triplet, q — quartet, m — multiplet, b — broad). *Fractional distillations:* semi-micro and micro Vigreux columns.

A mixture of *endo*-5-norbornene-2-carboxaldehyde (V) and its *exo*-isomer (VI), b.p. 68—72° at 20 mm, was obtained (in about 90% yield) from cyclopentadiene and acrolein, according to the Diels-Alder procedure^{11,12a}. The two stereoisomers (V and VI) present in the product mixture (*endo/exo* = 76 : 24^{12a,12c,12d,12e}) were separated and isolated by preparative gas

* Spectra measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić), and elemental microanalyses in the Microanalytical Laboratory (Dr. R. Tasovac) of our Department.

** TCEP = 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane.

chromatography* on Carbowax 20M^{12a,12c,12d}, whereby the *endo*-aldehyde (V) had longer retention time. The spectral characteristics of both isomeric aldehydes V and VI were in agreement with the previously reported IR spectral data^{9,12b,12c} and NMR spectral data^{12a,12c,12d,12f,12g} of these compounds.

The Grignard reactions were carried out as follows: First the Grignard reagent RMgX (R = Me, Et or *i*-Pr; X = Br or I) was prepared, in the usual way, from 0.007 mol (1.70 g) of Mg turnings in 10 ml of diethyl ether and 0.007 mol of alkyl halide RX in 3 ml of diethyl ether; to such a stirred solution of alkylmagnesium halide 0.006 mol (0.732 g) of *endo*-5-norbornene-2-carboxaldehyde (V) in 10 ml of diethyl ether was added dropwise at room temperature; the resulting mixture was then stirred and gently refluxed for 1–2 hours, cooled and decomposed by addition of a saturated aqueous solution of NH₄Cl. After separation of the ether layer, the aqueous layer was extracted several times with diethyl ether, the combined ether extracts washed with water and dried over K₂CO₃. (Alternatively, the eventually present unreacted aldehyde V can be removed by washing the combined ether extracts first with aqueous NaHSO₃ and aqueous Na₂CO₃, and then with water). Upon removal of the solvent, the diastereomeric alcohol products (VII and VIII) were subjected to analytical gas chromatography in order to determine their total yield (VII + VIII = 70–85%) and, in the case of the α -methyl substituted (a, R = Me) and α -ethyl substituted (b, R = Et) alcohols, to calculate their diastereomeric ratio VII/VIII (see Table I). These two diastereomeric alcohol pairs (i. e. VIIa + VIIa, and VIIb + VIIb, respectively) were separated into the corresponding pure isomers (VII and VIII) by means of preparative gas chromatography (the diastereomers VII having shorter gas chromatographic retention time). The diastereomeric α -isopropyl substituted alcohols (VIIc + VIIIc) could not be separated by gas chromatography, and their VII/VIII ratio was evaluated from NMR spectra (see Table I and discussion above). The configurations of all alcohols VII and VIII (a, b, c) were determined by analysis of their NMR spectral data (see discussion above)**.

(2*S*, α R or 2*R*, α S)-*endo*- α -Methyl-5-norbornene-2-methanol (VIIa)⁸; IR (neat): ν_{\max} = 3350, 3060, 1090, 1040, 980, 910, 880, 720 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 0.48 (3n-H, m), 1.08 (α -Me, d, J = 6 Hz), 1.18–1.5 (7a-H + 7s-H, m), 1.55–2.2 (2x-H + 3x-H, m), 2.77 (4-H, m), \sim 3.1 (1-H + α -H, m), 6.10 (5-H + 6-H, m, $w/2$ = 5 Hz).

(2*S*, α S or 2*R*, α R)-*endo*- α -Methyl-5-norbornene-2-methanol (VIIIa)⁸; IR (neat): ν_{\max} = 3350, 3060, 1100, 1040, 985, 910, 880, 720 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 0.91 (3n-H, m), 1.15 (α -Me, d, J = 6 Hz), 1.2–1.5 (7a-H + 7s-H, m), 1.5–2.1 (2x-H + 3x-H, m), \sim 2.8 (1-H + 4-H, m), \sim 3.1 (α -H, m), 5.91 (6-H, q), 6.15 (5-H, q).

(2*S*, α R or 2*R*, α S)-*endo*- α -Ethyl-5-norbornene-2-methanol (VIIb); IR (neat): ν_{\max} = 3350, 3080, 1100, 1040, 970, 725 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 0.51 (3n-H, m), 0.90 Me, ill-formed t, J = 6 Hz), 1.15–1.6 (α -C-CH₃ + 7a-H + 7s-H, m), 1.6–2.2 (2x-H + 3x-H, m), 2.78 (4-H, m), \sim 3.05 (1-H + α -H, m), 6.08 (5-H + 6-H, m, $w/2$ = 4.5 Hz).

(2*S*, α S or 2*R*, α R)-*endo*- α -Ethyl-5-norbornene-2-methanol (VIIIb); IR (neat): ν_{\max} = 3350, 3080, 1110, 1035, 975, 725 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 0.90 (Me, ill-formed t, J = 6 Hz), 0.8–1.5 (3n-H + α -C-CH₃ + 7a-H + 7s-H, complex absorption), 1.5–2.2 (2x-H + 3x-H, m), \sim 2.8 (1-H + 4-H, m), 3.15 (α -H, m), 5.85 (6-H, m), 6.13 (5-H, m).

Mixture of (2*S*, α R or 2*R*, α S)- and (2*S*, α S or 2*R*, α R)-*endo*- α -isopropyl-5-norbornene-2-methanol (VIIc + VIIIc); IR (CCl₄): ν_{\max} = 3640, 3450, 3080, 1390, 1375, 995, 725 cm⁻¹; NMR (CCl₄): δ = 0.51 (3n-H of VIIc, m), 0.7–1.1 (Me₃, several d), 1.1–2.3 (α -C-CH + 7a-H + 7s-H + 2x-H + 3x-H, complex absorption), 2.6–3 and 3.18 (1-H, 4-H and α -H, complex absorption), 5.82 (6-H of VIIIc, m), \sim 6.1 (5-H + 6-H of VIIc and 5-H of VIIIc, m).

* The separation of the two isomeric aldehydes V and VI can also be effected by repeated fractional distillation, using a spinning band column^{12b}, the *endo*-aldehyde (V) having a somewhat higher boiling point (65–66° at 17 mm) than the *exo*-isomer (VI) (62–63° at 17 mm).

** The preparation (and some properties) of diastereomeric mixtures (VII + VIII) have been reported previously for the three alcohol pairs, i. e. for (VIIa + VIIIa)^{9,10a,10f,10g}, (VIIb + VIIIb)^{10a,10f,10g} and (VIIc + VIIIc)^{9,10a,10f,10h}.

ИЗВОД

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТ ПРИ РЕАКЦИЈИ
endo-5-НОРБОРНЕН-2-КАРБОКСАЛДЕХИДА СА
НЕКИМ АЛКИЛ-МАГНЕЗИЈУМ-ХАЛОГЕНИДИМА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ВЛАДИМИР АНДРЕЈЕВИЋ, МИЛАН М. МИХАИЛОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичкој факултету
Универзитета у Београду и Институт за хемију,
технолојију и металургију, Београд*

и

ЈОВАН МИЛОВАНОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичкој факултету
Универзитета „Светозар Марковић“ у Крагујевцу*

При реакцији рацемског *endo*-5-норборнен-2-карбоксалдехида (V) са метил-, етил- и изопропил-магнезијум-бромидом или -јодидом увек се *endo*- α -алкил-5-норборнен-2-метаноли (VII) са 2*S*, α *R* односно 2*R*, α *S* конфигурацијом стварају у већој количини него одговарајући диастереоизомерни *endo*-алкохоли (VIII) са 2*S*, α *S* односно 2*R*, α *R* конфигурацијом (схема 2, таблица I). У овим нуклеофилним адицијама стереоселективност је мала за метил-Grignard-ове реагенсе, али се повећава при употреби алкил-магнезијум-халогенида који садрже волуминозније алкил-групе, тј. етил- и изопропил-групу. Стерна контрола ових 1,2-асиметричних реакција објашњава се са гледишта конформационих модела отвореног низа (за прелазна стања Cram-овог и Karabatsos-овог типа (VA и VB, односно VC и VD).

(Примљено 25. априла 1978)

REFERENCES

1. D. J. Cram and F. A. Abd Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5828 (1952)
2. S.-I. Yamada and K. Koga, in "Selective Organic Transformations", Vol. 1, ed. by B. S. Thyagarajan, Wiley-Interscience, New York—London, 1970, pp. 1—33, and references therein
3. J. D. Morrison and H. S. Mosher, "Asymmetric Organic Reactions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, chapters 1—3, and references therein
4. R. S. Cahn, C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem.*, **78**, 413 (1966); *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **5**, 385 (1966); R. S. Cahn, *J. Chem. Educ.*, **41**, 116 (1964), and earlier papers
5. J. F. Chiang, C. F. Wilcox, Jr., and S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3149 (1968); C. Altona and M. Sundaralingam, *Ibid.*, **92**, 1995 (1970); R. E. Davis and M. R. Willcott III, "PDIGM; A Fortran Computer Program for the Interpretation of Lanthamide Shifted NMR Spectra"
6. G. J. Karabatsos, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1367 (1967)
7. M. Chérest, H. Felkin and N. Prudent, *Tetrahedron Letters*, 2199 (1968)
8. M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, D. Jeremić and J. Milovanović, *Org. Magn. Resonance*, **9**, 229 (1977)
9. M. Nakazaki, K. Naemura and Y. Kondo, *J. Org. Chem.*, **41**, 1229 (1976)
10. (a) F. Kasper and H.-G. Müller, *J. Prakt. Chem.*, **34**, 283 (1966); (b) N. A. Belikova, A. F. Plate, Kh. Videnkheft, Kh. Sterin, A. A. Bobyleva and R. S. Yagminas, *Zh. Org. Chem.*, **4**, 415 (1968); *Chem. Abstrs.*, **68**, 104609a (1968); (c) A. A. Petrov and N. P. Sopov, *Zh. Obshch. Khim.*, **27**, 1795 (1957); *Chem. Abstrs.*, **52**, 4516 (1958); (d) Compagnie Française de Raffinage, *Fr. Demande* 2,243,174, 4 Apr. 1975; *Chem. Abstrs.*, **83**, 131239w (1975); (e) F. Dallacker, M. Pauling-Walther M. Lipp, *Arzneimittel-Forsch.*, **12**, 652, 857 (1962); *Chem. Abstrs.*, **58**, 838 (1963); (f) Asta-Werke Akt.-Ges. Chemische Fabrik (H. Arnold and

- N. Brock), *Ger. Pat.* 1,039,058, 23 Feb. 1957; *Chem. Abstrs.*, **54**, 18392 (1960); *Chem. Zentr.*, **130**, 10338 (1959); Asta-Werke A. G. Chemische Fabrik (H. Arnold and N. Brock), *Austrian Pat.* 205,020, 21 Feb. 1958; *Chem. Zentr.*, **132**, 8036 (1961); (g) S. I. Sadykh-Zade, S. B. Tatlyev and D. A. Ashurov, *Azerb. Neft. Khoz.*, **47**, 41 (1968); *Chem. Abstrs.*, **70**, 57253 (1969); (h) E. Profft, H. Teubner and A. Kasper, *Ger. (East) Pat.* 63,485, 5 Sep. 1968; *Chem. Abstrs.*, **70**, 77452b (1969)
11. O. Diels and K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.*, **400**, 98, 119 (1928)
12. (a) W. H. Urry, Z. L. F. Gaibel, J. C. Duggan and S. S. Tseng, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4338 (1973); (b) P. K. Freeman and K. B. Desai, *J. Org. Chem.*, **36**, 1554 (1971); (c) R. S. Bly and G. B. Konizer, *Ibid.*, **34**, 2346 (1969); (d) K. Seguchi, A. Sera, Y. Otsuki and K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3641 (1975); (e) A. I. Konovalov, G. I. Kamasheva and M. P. Loakutov, *Zh. Org. Chem.*, **9**, 2048 (1973); (f) R. V. Moen and H. S. Makowski, *Anal. Chem.*, **36**, 1860 (1967); (g) P. Laszlo and P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2709 (1963).

RELATIONS BETWEEN BOND ORDERS

IVAN M. GUTMAN

*Faculty of Science, University of Kragujevac,
P.O. Box 60, YU-34001 Kragujevac*

(Received 20 March 1978)

The mathematical relations between various types of bond orders are investigated. Eight novel relationships, eqs. (5—8, 10, 11, 13, and 14), are obtained. The results of this study support the conclusion that the numerous variants of bond orders, which were introduced in theoretical organic chemistry, are not mutually independent.

The classical structural theory of organic chemistry operates with single, double and triple bonds. The more advanced quantum theoretical concepts imply the existence of bonds with non-integer bond orders. Conjugated molecules provide particularly convincing examples of carbon-carbon bonds, the character of which lies between the character of a pure single and a pure double bond.

In order to describe quantitatively the fact that in conjugated molecules a carbon-carbon bond is neither purely single nor purely double, one introduces a measure of the double bond character of a certain bond. This measure is named "the bond order" and its values are usually between zero and unity.

The definition of bond order is, however, not unique and a number of diverse bond-order-like indices were proposed in the chemical literature. In the present work we shall discuss about the following six quantities: the Coulson bond order¹, the Ruedenberg-Ham bond order², the Pauling bond order³ and its generalization^{4,5}, the topological bond order⁶ and the acyclic bond order⁷. They will be denoted by P^c , P^r , P^p , P^h , P^t , and P^a , respectively. The bond orders between two particular atoms s and t are written as P_{st}^c , P_{st}^r etc. Only the bond orders between adjacent atoms will be considered here.

In spite of the considerable diversity in the way in which these bond orders are defined (see later), they are not all mutually independent. The most important relations between them are the following.

$$P^r = P^h \quad \text{for alternant hydrocarbons}^5$$

$$P^r = P^h = P^p \quad \text{for benzenoid and acyclic systems}^{4,5,8}$$

$$P^a = P^c \quad \text{for acyclic systems}^7$$

$$P^c \doteq P^h + \text{contributions of cycles}^9$$

Further numerical dependences between P^c , P^p and P^t can be found in ref. 6

In the present work we offer some novel relations and identities for bond orders. Our results should provide additional arguments in favour of the conclusion that the numerous variants of bond orders, which were introduced in theoretical organic chemistry, are far from being mutually independent.

The following notation and terminology will be used¹⁰. G is the molecular graph of a conjugated hydrocarbon. It has n vertices $1, 2, \dots, n$, and n is assumed to be even. G_t denotes the graph obtained by deletion of the vertex t from G . Similarly, G_{st} is the graph obtained by deletion of the vertices s and t from G . The adjacency matrix \mathbf{A} of G fulfils the equation¹⁰

$$\mathbf{C} \mathbf{A} \mathbf{C}^T = \mathbf{X} \quad (1)$$

where \mathbf{X} is a diagonal matrix with the diagonal elements x_1, x_2, \dots, x_n and $\mathbf{C} \mathbf{C}^T = \mathbf{C}^T \mathbf{C} = \mathbf{I}$. Hence, $C_j = (C_{j1}, C_{j2}, \dots, C_{jn})$ is the j 'th eigenvector of \mathbf{A} with the eigenvalue x_j . We shall adopt the usual convention $x_1 \geq x_2 \geq \dots \geq x_n$.

It is explained elsewhere¹⁰ that the eigenvectors C_j coincide with the Hückel molecular orbitals and the eigenvalues x_j are closely related to the molecular orbital energy levels. Therefore an occupation number g_j can be associated with each C_j ($g_j=2$ for occupied and $g_j=0$ for unoccupied MO's).

The number of Kekulé structures of G is $K(G)$. If Kekulé structures have parity¹¹, then $K^+(G)$ and $K^-(G)$ denote the number of even and odd Kekulé structures of G . Of course, it is $K^+(G) + K^-(G) = K(G)$.

The acyclic polynomial $P^{ac}(G, x)$ is defined as¹³

$$P^{ac}(G, x) = \sum_{j=0}^{n/2} (-1)^j p(G, j) x^{n-2j}$$

where $p(G, j)$ is the number of ways in which j mutually disjoint edges can be selected from the graph G . Note that $p(G, n/2) = K(G)$. Another quantity which is defined by means of the numbers $p(G, j)$ is $Z(G)$, the topological index of Hosoya¹⁴

$$Z(G) = \sum_{j=0}^{n/2} p(G, j)$$

The definitions of the bond orders are now given as follows.

$$\begin{aligned} P_{st}^c &= \sum_{j=1}^n g_j C_{js} C_{jt} & P_{st}^r &= \sum_{j=1}^n \frac{g_j}{x_j} C_{js} C_{jt} \\ P_{st}^p &= \frac{K(G_{st})}{K(G)} & P_{st}^h &= \frac{K^+(G_{st}) - K^-(G_{st})}{K^+(G) - K^-(G)} \\ P_{st}^z &= \frac{Z(G_{st})}{Z(G)} & P_{st}^a &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} W(x) dx \end{aligned} \quad (2)$$

where

$$W(x) = \frac{P^{ac}(G_{st}, ix)}{P^{ac}(G, ix)} = \frac{\sum_{j=0}^{n/2-1} p(G_{st}, j) x^{n-2j-2}}{\sum_{j=0}^{n/2} p(G, j) x^{n-2j}} \quad (3)$$

and i is the imaginary unit.

Note that P_{it}^c is the π -electron charge density¹ on the t 'th carbon atom, while P_{it}^r is called¹⁵ the superdelocalizability index of the site t .

A RELATION BETWEEN RUEDENBERG-HAM AND COULSON BOND ORDERS

Let $\mathbf{P}^c = \parallel P_{it}^c \parallel$ be the matrix of the Coulson bond orders. Let \mathbf{P}^r be the analogous matrix of the Ruedenberg-Ham bond orders. First we prove that¹⁶

$$\mathbf{P}^c = \mathbf{A} \mathbf{P}^r \quad (4)$$

The above identity is obtained by direct calculation, taking into account the relations

$$A_{st} = \sum_{k=1}^n x_k C_{ks} C_{kt}$$

and

$$\sum_{l=1}^n C_{kl} C_{jl} = \delta_{kj} = \begin{cases} 1 & \text{if } k=j \\ 0 & \text{if } k \neq j \end{cases}$$

These formulas follow immediately from eqs. (1) and $\mathbf{C} \mathbf{C}^T = \mathbf{I}$, respectively. Now we have

$$\begin{aligned} (\mathbf{A} \mathbf{P}^r)_{st} &= \sum_l A_{sl} P_{lt}^r = \sum_l \left(\sum_k x_k C_{ks} C_{kl} \right) \cdot \\ &\cdot \left(\sum_j \frac{g_j}{x_j} C_{jl} C_{jt} \right) = \sum_{j,k} g_j \frac{x_k}{x_j} C_{ks} C_{jt} \left(\sum_l C_{kl} C_{jl} \right) = \\ &= \sum_{j,k} g_j \frac{x_k}{x_j} C_{ks} C_{jt} \delta_{kj} = \sum_j g_j C_{js} C_{jt} = P_{st}^c \end{aligned}$$

which is equivalent to eq. (4). A proper consequence of eq. (4) is

$$P_{tt}^c = (\mathbf{A} \mathbf{P}^r)_{tt} = \sum_{s=1}^n A_{ts} P_{st}^r = \sum_{s=1}^n P_{st}^r \quad (5)$$

The latter summation in eq. (5) goes over all vertices s which are adjacent to the vertex t . This is evident from the fact¹⁰ that the matrix element A_{ts} is unity for adjacent vertice and zero otherwise.

From eq. (5) one concludes that *the sum of the Ruedenberg-Ham bond orders over all bonds incident to a given atom t is equal to the π -electron charge density on that atom.*

THREE RELATIONS FOR ACYCLIC BOND ORDER

From eqs. (2) and (3) it is seen that the main topological properties of the acyclic bond order can be deduced from the analysis of the function $W(x)$. It can be shown that $W(x)$ is an even, bell-shaped function. Therefore it is maximal

for $x=0$. Evidently, $W(0)=p(G_{st}, n/2-1)/p(G, n/2)$. Since it is $p(G_{st}, n/2-1)=K(G_{st})$ and $p(G, n/2)=K(G)$, one obtains

$$W_{max}=W(0)=P^p. \quad (6)$$

Because of

$$\frac{\sum_{j=0}^{n/2-1} p(G_{st}, j)}{\sum_{j=0}^{n/2} p(G, j)} = \frac{Z(G_{st})}{Z(G)} = P_{st}^t$$

we deduce another interesting relation, namely

$$W(1)=P^t. \quad (7)$$

Eqs. (6) and (7) indicate a delicate functional dependence between the Pauling and topological bond orders on the one side and the acyclic bond order on the other. The function $W(x)$ monotonously decreases in the interval $(0, \infty)$ and therefore the main contributions to the integral (2) come from the small values of the variable x ¹⁷. Moreover, for large x the function $W(x)$ decreases as x^{-2} , independently of the nature of the molecular graph G . Consequently, the contributions to the integral (2) which come from the large values of the variable x are nearly the same in all cases. Then eq. (6) implies the existence of a certain proportionality between P^a and P^p .

One can estimate the integral (2) using a previously developed method¹⁸. This method is based on the construction of another bell-shaped function $W_0(x)$ having the same behaviour as $W(x)$ for small and large values of x . The simplest function of this kind is

$$W_0(x) = P^p (1 + x^2 P^p)^{-1}.$$

Therefrom an approximate analytical relationship between P^a and P^p is obtained.

$$P^a \doteq \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} W_0(x) dx = \sqrt{P^p}. \quad (8)$$

Choosing other expressions for the function $W_0(x)$ one can derive additional approximate relations between P^a , P^p and P^t . These all show that P^a , P^p and P^t are mutually dependent and that a proportionality exists between them.

A CLASS OF IDENTITIES FOR BOND ORDERS

Identities of the form (5)

$$\sum_{s \rightarrow t} P_{st}^r = P_{tt}^c \quad (5)$$

exist also for other types of bond orders. They express the result of the summation of bond orders over all bonds terminating at a given atom t . In the present section

a complete class of such formulas will be listed, *i. e.* eqs. (5, 9, 10, 11, 13, and 14). We mention first the well known result¹⁹

$$\sum_{s \rightarrow i} P_{st}^e = E_i \quad (9)$$

where E_i is the atom stabilization energy of the conjugated center i .

Two further identities of this type are

$$\sum_{s \rightarrow i} P_{st}^o = 1 \quad (10)$$

and

$$\sum_{s \rightarrow i} P_{st}^h = 1. \quad (11)$$

In order to demonstrate their validity, note that in every Kekulé structure of a conjugated molecule exactly one double bond terminates at every atom. Therefore it is $\sum_{s \rightarrow i} K(G_{st}) = K(G)$, from which eq. (10) follows immediately. In a completely analogous, but less straightforward way one can deduce $\sum_{s \rightarrow i} K^+(G_{st}) = K^+(G)$ and $\sum_{s \rightarrow i} K^-(G_{st}) = K^-(G)$, which then results in eq. (11).

The acyclic polynomial fulfils the equation^{7,20}

$$P^{ac}(G, x) = x P^{ac}(G_i, x) + \sum_{s \rightarrow i} P^{ac}(G_{st}, x). \quad (12)$$

By setting $x=i$ in this formula, one obtains

$$Z(G) = Z(G_i) + \sum_{s \rightarrow i} Z(G_{st}).$$

Then from the definition of the topological bond order, the following identity is gained:

$$\sum_{s \rightarrow i} P_{st}^t = 1 - \frac{Z(G_i)}{Z(G)}. \quad (13)$$

In order to obtain our final relationship, we transform eq. (12) to the form

$$- \sum_{s \rightarrow i} \frac{P^{ac}(G_{st}, ix)}{P^{ac}(G, ix)} = 1 - ix \frac{P^{ac}(G_i, ix)}{P^{ac}(G, ix)}$$

which then combined with eqs. (2) and (3) yields

$$\sum_{s \rightarrow i} P_{st}^o = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - \frac{\sum_{j=0}^{n/2} p(G_i, j) x^{n-2j}}{\sum_{j=0}^{n/2} p(G, j) x^{n-2j}} \right) dx \quad (14)$$

ИЗВОД

РЕЛАЦИЈЕ ИЗМЕЂУ РЕДОВА ВЕЗЕ

ИВАН М. ГУТМАН

*Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу,
34001 Крагујевац*

Испитивани су математички односи који постоје између различитих типова реда везе. Добивено је осам нових релација, (5—8), (10), (11), (13) и (14). Резултати овог рада поткрепљују закључак да многобројне врсте реда везе, које су уведене у теоријску органску хемију, нису међусобно независне.

(Примљено 20. марта 1978)

REFERENCES AND NOTES

1. C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 169**, 413 (1939)
2. K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1878 (1954); N. S. Ham and K. Ruedenberg, *Ibid.*, **29**, 1215 (1958)
3. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca 1960, Ch. 7.5,
4. The generalized Pauling bond order seems to be first applied by Herndon (W. C. Herndon *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7605 (1974), but its explicit form was certainly known earlier⁵
5. N. S. Ham, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1229 (1958)
6. H. Hosoya and K. Hosoi, *Ibid.*, **64**, 1065 (1976)
7. I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 191 (1978)
8. D. Cvetković, I. Gutman and N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2700 (1974)
9. I. Gutman, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1321 (1978); *Z. Naturforsch.*, **32a**, 765 (1977)
10. For further details see: I. Gutman and N. Trinajstić, *Topics Curr. Chem.*, **42**, 49 (1973); A. Graovac, I. Gutman and N. Trinajstić, "Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules", Springer-Verlag, Berlin 1977.
11. The partitioning of Kekulé structures onto even and odd is not possible for certain non-alternant molecules (I. Gutman and N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **47**, 37 (1975)). Throughout the present paper we assume that K^+ and K^- can be determined and that the generalized Pauling bond order P^h does exist. The concept of the parity of Kekulé structures is explained in refs. 12.
12. C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2732 (1969); W. C. Herndon, *Tetrahedron*, **29**, 3 (1973); *J. Chem. Educ.*, **51**, 10 (1974)
13. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2750 (1976); I. Gutman, M. Milun and N. Trinajstić, *Ibid.*, **99**, 1692 (1977); I. Gutman, *Publ. Inst. Math. (Beograd)*, **22**, 63 (1977)
14. H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2332 (1971)
15. K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 423 (1954); *J. Chem. Phys.*, **27**, 1247 (1957)
16. K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1884 (1961)
17. An analogous situation occurs also in the study of total π -electron energy (I. Gutman and A. Graovac, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 453 (1977))
18. I. Gutman, *J. Chem. Phys.*, **66**, 1652 (1977)
19. T. Nakajima, *Ibid.*, **23**, 587 (1955)
20. I. Gutman and H. Hosoya, *Theoret. Chim. Acta*, in press.

USE OF SORPTION OF POLAR MOLECULES AND THE B.E.T. THEORY
FOR DETERMINATION OF SPECIFIC SURFACE AREAS OF MICRO-
POROUS SORBENTS

BORIVOJ K. ADNAĐEVIĆ and DUŠAN R. VUČELIĆ

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University,
P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

(Received 17 January 1978; revised 10 May 1978)

A formerly made assumption on the reasons why the BET isotherm for polar molecules is inapplicable to the determination of the specific surface area of microporous materials has been extended and checked on a wider experimental material¹. The assumption was found to be appropriate. It is shown that for all the systems considered it is possible, by means of the dipole moment and surface area of the molecule sorbed, to correct the experimental BET isotherm in such a way as to obtain a correct BET surface area. On the basis of this a method has been developed for the determination of the specific surface area of microporous sorbents.

In the study¹ it has been stated that polar molecules such as water and alcohols sorbed on microporous sorbents (zeolites) give a curve instead of the theoretically predicted straight line in the BET coordinates and, consequently, can not be used for the determination of their specific surface areas. It has been assumed that there are two basic reasons why the BET isotherm is inapplicable to the determination of the specific surface area: intermolecular sorbate-sorbent and sorbate-sorbate interactions, and the packing effect in a monolayer. By narrowing the region of applicability of the BET equation to the relative pressure range $0.05 \leq p_r/p \leq 0.12$, p_s — the pressure of the saturated vapour of a sorbate at the room temperature, it has been found that the assumption is appropriate and that it is possible, by means of the dipole moment (denoted by μ) and the surface area of the molecule sorbed (denoted by ω_0), to correct the experimentally obtained BET isotherm, which is a curve, in such a way as to obtain a straight line which gives a correct value of the specific surface area of the sorbent. This constitutes the basis of the method proposed for the determination of the specific surface area of microporous sorbents by the use of relatively large (molecular sieve effects being avoided) and polar molecules with a high vapour pressure at room temperature, which ensures the applicability of a less complex experimental technique and conditions.

EXPERIMENTAL

Sorption isotherms were determined by the classical McBain-Bacr method². A quartz spiral of a sensitivity of 5×10^{-7} g was used to determine the quantity of sorbed gas or vapour as a function of equilibrium pressure (denoted by p_r). Equilibrium pressure was determined with a mercury manometer and a cathetometer with an accuracy to within 5×10^{-2} mmHg. All isotherms were recorded at room temperature.

Use was made of the following sorbents:

1) 4A, 5A, 13X zeolites in pellets with 5% kaolin as binding agent (Union Carbide). The sorbents were prepared by heating at 400° in a vacuum of 10⁻⁶ mmHg;

2) Silica gel manufactured in our laboratory, with the following textural properties: specific surface area 560 m²/g as determined by nitrogen sorption at a temperature of -195°, maximum of pore distribution by size at 11.5 Å, pore volume 0.36 cm³/g, with 7 OH- groups per 100 Å² area. Activated charcoal was supplied by the Miloje Zakić Enterprise, Kruševac (series R). The sorbents were prepared by heating at 200° in a vacuum of 10⁻⁵ mmHg for 10-12 hours.

The following substances were used as sorbates: ethyl alcohol, methyl alcohol, carbon dioxide, diethyl ether (C₄H₁₀O), and benzene. They were further purified by multiple fractional distillation in order to obtain chemicals of highest purity, so that a sorption layer of strictly specified characteristics could be obtained.

RESULTS

The sorption of CH₃OH, C₂H₅OH, C₄H₁₀O, C₆H₆ and CO₂ on zeolites (4A, 5A, 13X), activated charcoal and silica gel was investigated. In all the cases BET isotherms with a more or less pronounced curvature were obtained, just as was found earlier for a system consisting of water or an alcohol and a zeolite. This is exemplified in Figs. 1, 2 and 3 for zeolite, silica gel and activated charcoal

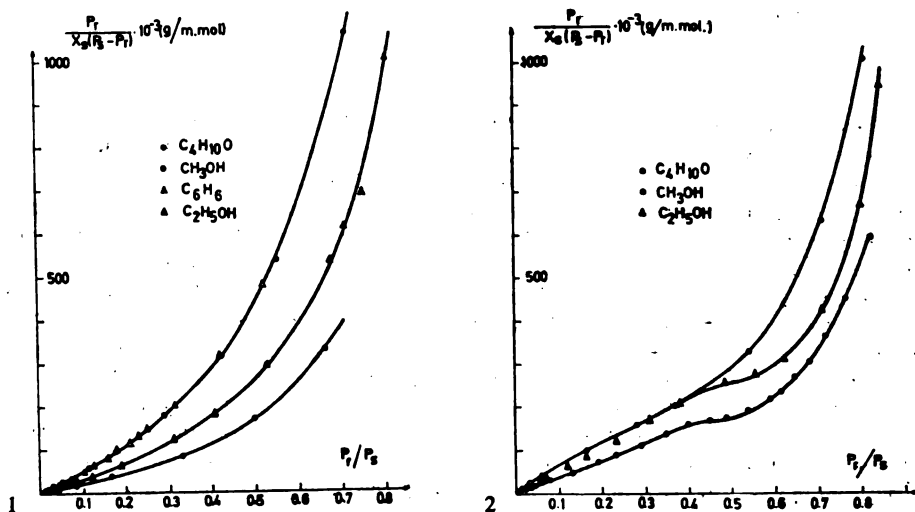


Fig. 1. Isotherms of the CH₃OH, C₂H₅OH, C₄H₁₀O and C₆H₆ sorption on a 13 X zeolite in the BET coordinates

Fig. 2. Sorption isotherms of CH₃OH, C₂H₅OH and C₄H₁₀O for silica gel in the BET coordinates

respectively. Thus instead of a straight line for the sorbed molecules in the relative pressure range $0.05 \leq p_r/p_s \leq 0.30$ a curve is obtained the curvature of which for given sorbent increases in the order $\text{CO}_2 < \text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_6 < \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Table I shows the results of the determination of the specific surface area of given sorbents on the basis of nitrogen sorption at -195° (denoted by S_N ,

and mean values of the specific surface area calculated by the method proposed in the present paper (denoted by \bar{S}_{BET}) as will be discussed in what follows.

TABLE I

Specific surface area of given sorbents calculated on the basis of nitrogen sorption at a temperature of -195° and by the method proposed in the present paper

Sorbent	S_{N_2} (m^2/g)	\bar{S}_{BET} (m^2/g)
Zeolite 4A	770	770
Zeolite 5A	770	770
Zeolite 13X	1030	1020
Silica gel	560	550
Activated charcoal	620	630

Extending the relative pressure range to the region $0.05 \leq p_r/p_s \leq 0.03$ by the method of least squares a straight line (Fig. 4 — Theory BET) was drawn

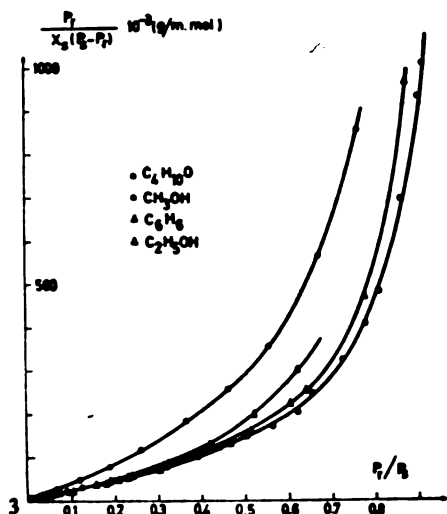


Fig. 3. Isotherms of the CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ and C_6H_6 sorption on activated charcoal in the BET coordinates

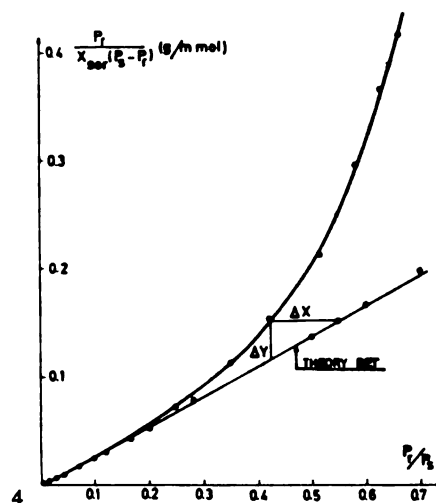


Fig. 4. Sorption isotherm of CH_3OH for a 5A zeolite in the BET coordinates

through the BET coordinates and from it the parameters of the BET equation were derived (x_m , c) by means of which the specific surface area of given sorbent (denoted by S_x) was determined, where upon the mean value of the specific surface area of a given sorbent was determined on the basis of different sorbates (denoted by \bar{S}_x) and deviations of S_x from \bar{S}_x (denoted by $\Delta \bar{S}_x$) were found. Also a comparison was made of the values of S_x with those of S_{N_2} , on the one hand, and S_{N_2} with S_{BET} (where S_{BET} represents the sorbent surface area determined by the method which will be considered in the discussion), on the other hand, and

the respective deviations denoted by ΔS_{N_2} and ΔS_{BET} were found. The results obtained are presented in Table II. As is seen from the Table, although deviations

TABLE II

Specific surface areas of sorbents calculated from the BET isotherm, and their deviations from mean values, from values calculated on the basis of nitrogen sorption and from those obtained by the method proposed in the present paper

Sorbate	CH ₃ OH				C ₂ H ₅ OH				C ₄ H ₁₀ O				C ₆ H ₆				CO ₂			
	S_x $\frac{m^2}{g}$	ΔS_x %	ΔS_{N_2} %	ΔS_{BET} %	S_x $\frac{m^2}{g}$	ΔS_x %	ΔS_{N_2} %	ΔS_{BET} %	S_x $\frac{m^2}{g}$	ΔS_x %	ΔS_{N_2} %	ΔS_{BET} %	S_x $\frac{m^2}{g}$	ΔS_x %	ΔS_{N_2} %	ΔS_{BET} %	S_x $\frac{m^2}{g}$	ΔS_x %	ΔS_{N_2} %	ΔS_{BET} %
Zeolite 4A	330	19	57	17	360	11	54	17								530	30	32	43	
Zeolite 5A	410	10	47	4.2	350	24	54	4.1								610	33	21	35	
Zeolite 13X	420	6.5	60	8.3	330	15	68	8.6	330	16	68	45	300	24	71	45	500	49	44	41
Silica gel	290	5.3	48	6.1	250	18	55	5.9	300	23	33	48								
Activated charcoal	480	15	22	3.4	500	2.1	5.9	46	420	27	33	25	690	21	11	14	600	13	16	52

of the surface area determined by the sorption of different polar molecules are within tolerable limits of 20%, deviations from real values of S_{N_2} are ranging from 40% to 60%.

DISCUSSION

As has already been shown earlier¹, deviations from the BET theory follow the increase of the quantity

$$P_0 + (\mu + 1) \omega_0 = \text{const.} \quad (1)$$

i. e. they are functions of the dipole moment and surface area of the molecule sorbed. It is hence logical that the product of the sorbate dipole moment (μ , which to a rough approximation is a measure of intermolecular sorbate-sorbent and sorbate-sorbate interactions), the surface area of the sorbed molecule determined according to the packing density in liquid state (ω_0 , which to a rough approximation is a measure of the packing density in a monolayer) and the factor $f = S_x/S_{BET}$ (which is a measure of deviation from the theory in individual cases; S_{BET} is identified with S_{N_2}) should in general be a constant.

$$P = f (\mu + 1) \omega_0 = \text{const.} \quad (2)$$

Instead of the factor f , the deviation of the experimentally obtained curve from the straight line predicted by the BET theory can be taken as a measure of deviation from theory (Fig. 4). For an experimental isotherm the following ratio can be found from the theoretical BET slope:

$$O = \frac{\text{deviation from the straight line according to BET coordinates}}{\text{deviation from the straight line according to } p_r/p_s \text{ coordinates}} = \tan \alpha_{\text{BET}}$$

By analogy it follows that

$$B = O \frac{(\mu + 1)}{\omega_0} = \text{const.} \tag{3}$$

The results are presented in Tables III, IIIa, IV. Analyzing them it can be stated that, in spite of the rough approach, there is an agreement for P of 20%. This follows from the 20% accuracy of determination of the factor f . The agreement

TABLE III
Effect of molecular factors on the BET-isotherm

Sorbate-sorbent system	BET isotherm in the range $0.05 < p_r/p_s < 0.30$									
	f	$(\mu+1)$ $C \cdot m \cdot 10^{30}$	ω_0 $m^2 \cdot 10^{26}$	0 kg/mol	P $C \cdot m^3 \cdot 10^{50}$	δ %	$d^2 P$ $C \cdot m^3 \cdot 10^{50}$	0 $\frac{\text{kg C}}{\text{mol m}^2} \cdot 10^{10}$	δ %	σ_0 $\frac{\text{kg C}}{\text{mol m}^2} \cdot 10^{10}$
CH ₃ OH-4A	0.41	9.05	18.0	0.34	68	1.2	-	0.17	25	-
C ₂ H ₅ OH-4A	0.47	8.95	22.0	0.30	96	42	29	0.15	12	0.05
CO ₂ -4A	0.60	3.34	17.0	0.26	39	43	-	0.07	50	-
CH ₃ OH-5A	0.53	9.05	18.0	0.27	86	16	-	0.14	21	-
C ₂ H ₅ OH-5A	0.46	8.95	22.0	0.40	94	25	27	0.16	30	0.06
CO ₂ -5A	0.70	3.34	17.0	0.24	44	41	-	0.05	59	-
CH ₃ OH-13 X	0.40	9.05	18.0	0.27	65	21	-	0.10	24	-
C ₂ H ₅ OH-13 X	0.32	8.95	22.0	0.42	65	21	-	0.20	40	-
C ₄ H ₁₀ O-13 X	0.32	7.25	33.0	0.63	78	45	22	0.10	24	0.10
C ₆ H ₆ -13 X	0.29	3.34	30.5	0.62	29	46	-	0.10	39	-
CO ₂ -13 X	0.56	3.34	17.0	0.24	32	41	-	0.10	58	-
CH ₃ OH- α -11.gel	0.50	9.05	18.0	0.37	81	27	-	0.10	7.0	-
C ₂ H ₅ OH- α -11.gel	0.45	8.95	22.0	0.54	92	18	43	0.21	24	0.05
C ₄ H ₁₀ O- α -11.gel	0.67	7.25	33.0	0.52	161	44	-	0.11	33	-
CH ₃ OH-act.char.	0.70	9.05	18.0	0.22	127	35	-	0.11	43	-
C ₂ H ₅ OH-act.char.	0.94	8.95	22.0	0.23	190	46	-	0.09	17	-
C ₄ H ₁₀ O-act.char.	0.67	7.25	33.0	0.50	164	24	49	0.11	39	0.04
C ₆ H ₆ -act.char.	1.11	3.34	30.5	0.27	113	44	-	0.03	61	-
CO ₂ -act.char.	1.10	3.34	17.0	0.22	62	53	-	0.04	43	-

$$\sigma_x = \left| \frac{x - \bar{x}}{\bar{x}} \right| \cdot 100; \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \text{ for } x = P, 0$$

is somewhat poorer for the constant B , considerably larger deviations existing for the C₄H₁₀O-silica gel and C₆H₆-activated charcoal systems and for all CO₂-sorbent systems. The reasons for these deviations are as yet unknown. If all the systems with large deviations are left out of consideration, taking in account the criterion $|X - \bar{X}|/\sigma_x > 2$ for $X = B, P$, much better agreements are obtained (see the column of deviations from B^*, P^* in Table IIIa).

By determining the mean values of constants P^* and B^* (denoted by \bar{P}^* and \bar{B}^* in Table IV) it is seen that they are constant quantities for a given sorbent within the limits of error 15%—10% or less.

Since \bar{P}^* and \bar{B}^* are constant quantities for a given sorbent, it is possible to calculate the factor f by means of the relation (2) from the experimentally deter-

mined value of S_x , whereby also S_{BET} can be evaluated. The mean values of thus calculated surface area (denoted by \bar{S}_{BET}) for different sorbents are given in Table I. It may be stated that the agreement of the results with values calculated on

TABLE IIIa
After correction, the effect of molecular factors on the BET-isotherm

Sorbate-sorbent system	BET Isotherm in the range $0.05 \leq p_r/p_s \leq 0.30$							
	P^*	δ_{Pa}	σ_{Pa}	V_{Pa}^*	b^*	δ_{Ba}	σ_{Ba}^*	V_{Bt}
	$C \cdot m^3 \times 10^{50}$	$\%$	$C \cdot m^3 \times 10^{50}$	$\%$	$\frac{kgC}{molm} \times 10^{30}$	$\%$	$\frac{kgC}{molm} \times 10^{10}$	$\%$
CH ₃ OH-4A	68	16			0.17	11		
C ₂ H ₅ OH-4A	96	16	19	23	0.15	12	0.02	13
CH ₃ OH-5A	86.5	4.1	5.3	5.9	0.14	6.8	0.01	6.6
C ₂ H ₅ OH-5A	93.8	4.1			0.16	6.8		
CH ₃ OH-13X	65	8.3			0.14	10		
C ₂ H ₅ OH-13 X	65	8.3			0.16	29		
C ₆ H ₁₀ O-13 X	78	31	20	33	0.14	7.8	0.04	31
CO ₂ -13 X	32	47			-	-		
C ₆ H ₆ -13 X	-	-			0.07	47		
CH ₃ OH sil.gel.	81.5	5.9	7.3	8.4	0.18	6.8	0.02	10
C ₂ H ₅ OH sil.gel.	91.9	5.9			0.21	6.8		
CH ₃ OH act.char.	127	5.7			0.11	27		
C ₂ H ₅ OH-act.char.	-	-			0.09	3.8		
C ₆ H ₁₀ O-act.char.	164	22	26	19	0.11	23	0.03	34
CO ₂ -act.char.	-	-			0.04	50		
C ₆ H ₆ -act.char.	113	16			-	-		

$$V_{Bt} = \frac{\sigma_{Ba}^*}{\bar{b}^*} \times 100 \quad \text{for } X = P, B$$

the basis of nitrogen sorption is rather good, Equation (3) offers still ampler possibilities, since the theoretical slope of the BET isotherm can be calculated for

TABLE IV
The average values of the molecular constants \bar{P} , \bar{b} , their corrected values \bar{P}^* , \bar{b}^* , standard deviation ($\sigma_{\bar{P}}$, $\sigma_{\bar{P}^*}$, $\sigma_{\bar{b}}$, $\sigma_{\bar{b}^*}$) and average values (δ_P , δ_{Pa} , δ_b , δ_{Ba})

Sorbent	\bar{P}	\bar{b}	$\sigma_{\bar{P}}$	\bar{b}^*	$\sigma_{\bar{b}^*}$	\bar{P}^*	\bar{b}^*	$\sigma_{\bar{P}^*}$	\bar{b}^*	$\sigma_{\bar{b}^*}$
	$Cm^3 \times 10^{50}$	$\%$	$Cm^3 \times 10^{50}$	$\frac{kgC}{molm} \times 10^{10}$	$\%$	$\frac{kgC}{molm} \times 10^{50}$	$\%$	$Cm^3 \times 10^{50}$	$\frac{kgC}{molm} \times 10^{10}$	$\%$
Zeolite 4A	68	29	17	0.134	29	0.003	82	16	11	0.15
Zeolite 5A	68	27	15	0.15	39	0.03	90.2	4.1	3.7	0.15
Zeolite 13 X	54	35	10	0.11	39	0.04	60	24	10	0.13
Silica gel	111	30	25	0.17	22	0.03	86.8	59	5.8	0.20
Activated charcoal	132	28	22	0.08	41	0.02	135	14	15	0.09

$$\sigma_{\bar{X}} = \sigma_X / \sqrt{n} \quad \text{for } X = P, b$$

any gas without experimental measurement, if \bar{B} for a given sorbent is known. In the calculation one makes no use of the segment on the BET coordinate for $p_r/p_s \rightarrow 0$ which is very close to that obtained from the real BET equation.

This makes it possible to use the sorption of polar molecules for the determination of the specific surface areas of microporous systems. Since such molecules, in contrast to nitrogen or argon, are very well sorbed at room temperature, it is possible to use a simple experimental technique based on a sensitive microbalance.

In conclusion it may be stated that the effects of deviation from the BET equation have been found in all the cases of sorption of polar or relatively large molecules. This is understandable, since the packing factor differs considerably from the BET model. Namely, one has to distinguish between topological and packing components, this latter arising from intermolecular interaction at the surface. The topological component treats molecules as incompressible, geometrical bodies closest in shape to a free molecule. Depending on the crystallographic-geometric surface (constituted by the framework of crystal structure in crystalline microporous sorbents, or by the system of pore walls in amorphous solids) of the sorbent, a most convenient arrangement of sorbed molecules on it is determined in order to obtain a highest packing density at the surface. If the absolute surface area of the sorbent [represented by the equipotential surface at a distance of an ionic *i. e.* van der Waals radius of an ion (molecule) from the sorbent surface] is divided by the number of molecules giving the highest packing density on the surface, an average "effective topological surface area" covered by one molecule in a monolayer is obtained. Hence it contains also a portion of the surface area which is not covered by the molecule but which is too small to allow another molecule to be sorbed on it. Since the packing effect increases with increasing surface area of the sorbed molecule and decreasing sorbent pore diameter, it is understandable that large deviations appear when the specific surface area of microporous sorbents is determined in the usual way.

The component arising from intermolecular interaction must include sorbate-sorbent and sorbate-sorbate interactions accompanied by a deformation of the sorbate electron cloud and by an alteration of the ionic (van der Waals) radius of an ion (molecule) on the surface, which results in a change in the equipotential surface, hence packing effects are much more complex.

On the basis of this it may be stated that the above proposed model is quite satisfactory in describing the sorption of inert sorbates, whereas in the case of non-inert sorbates packing effects due to the process of sorption are considerably more complex. In the latter case it is necessary, first of all, to establish a sorption model and thereupon, based on it and on possible changes in the model under the influence of environment, carry out a topological packing.

From the above considerations, the following conclusions may be drawn:

1) Deviations from the BET theory in the region of its usual applicability appear not only for a polar sorbate-zeolite system, but also for all the sorbate-microporous sorbent systems investigated in this work.

2) Irrespective of the curvature of the BET isotherm, over the entire region of its usual applicability it is possible to correct it, by means of the dipole moment and surface area of the sorbate, in such a way as to obtain a correct BET surface area of the sorbent.

3) In spite of the fact that the corrections introduced are in essence very rough approximations, they nevertheless reflect average molecular constants for such sorption systems and, consequently, the method proposed is applicable to the determination of the specific surface area of a microporous sorbent.

4) From the experimentally determined constant \bar{P} for a given sorbent it is possible to determine S_{BET} of the sorbent within the limits of error inherent to the method of determining the specific surface area on the basis of nitrogen sorption at a temperature of -195° .

5) From the experimentally determined constant \bar{B} for a given sorbent it is possible to calculate theoretically the slope of the BET isotherm for any gas or vapour and, on the basis of this, determine the specific surface area of the sorbent.

6) Errors in determination of the surface area of molecules in a monolayer can be reduced by introducing an "effective surface area" of the molecule sorbed.

ИЗВОД

ПРИМЕНА СОРПЦИЈЕ ПОЛАРНИХ МОЛЕКУЛА И ВЕТ-ОВЕ ТЕОРИЈЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ СПЕЦИФИЧНЕ ПОВРШИНЕ МИКРОПОРОЗНИХ СОРБЕНАТА

БОРИВОЈ К. АДНАЂЕВИЋ и ДУШАН Р. ВУЧЕЛИЋ

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд
и Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Београд*

Проверена је и проширена на ширем експерименталном материјалу претпоставка о узроцима због којих се ВЕТ-ова изотерма за поларне молекуле не може применити на одређивање специфичне површине микропорозног материјала¹. Нађено је, да је претпоставка исправна и показано је, да је за све разматране системе могуће уз помоћ диполног момента и величине површине молекула који се сорбује кориговати реалну ВЕТ-ову изотерму да би се добила исправна ВЕТ-ова површина. На бази тога развијен је метод за одређивање специфичне површине микропорозних сорбената.

(Примљено 17. јануара 1977; ревидирано 10. маја 1978)

REFERENCES

1. D. Vučelić, M. Šušić, D. Karaulić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **36**, 243 (1971)
2. Дж. В. Мак-Бэн, „Сорбция газов и паров твердыми телами“, ОНТИ-Госхимтехиздат, Москва, 1934, с. 450

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ ПРОЦЕСА ТЕРМИЧКОГ РАЗЛАГАЊА
БАЗНОГ КАРБОНАТА МАГНЕЗИЈУМА*

ЖИВАН Д. ЖИВКОВИЋ**

Рударско-металуршки факултет у Бору, Београдски Универзитет, 19210 Бор

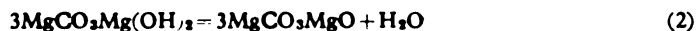
и

БОГОМИР ДОБОВИШЕК

*Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, VTO Montanistika,
Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20, 61000 Ljubljana*

(Примљено 30. јануара 1978; ревидирано 15. маја 1978)

У овом раду приказују се резултати истраживања кинетике и механизма процеса присутних у току термичког разлагања базног карбоната магнезијума уз коришћење неизотермалних TG и DTA метода експерименталног истраживања. Утврђено је, да се процес одвија по следећем механизму:



За процесе (1), (2) и (3) TG методиком су одређене одговарајуће вредности енергија активације: 117, 253 и 294 kJ/mol. За исте процесе DTA методика даје вредности 119, 241 и 302 kJ/mol.

Досадашња истраживања процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума везана су за утврђивање температура одвијања појединих трансформација као и дефинисање фаза које при томе настају^{1,2}. Међутим, кинетичка истраживања ових процеса у литератури нису разматрана. С обзиром да базни карбонат магнезијума може да прати магнезит у одређеним условима у његовим лежиштима, изучавање процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума поред теоријског има и практични значај за индустријску валоризацију магнезита било поступком гравитационе концентracије било процесом добијања каустичног магнезита³.

За изучавање кинетике и механизма процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума, у овом раду коришћене су неизотермалне термогравиметријска (TG) и диференцијално-термијска (DTA) анализа као методике експерименталног истраживања.

За обраду експерименталних термогравиметријских резултата у циљу одређивања кинетичких параметара испитиваних процеса коришћена је метода Chatterjee-a⁴, која је изведена за процес термичког разлагања $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

* Рад је саопштен на Југословенском симпозијуму о металургији у Београду, 16—18. јануар 1978. год.

** Адреса за кореспонденцију

За обраду DTA резултата коришћена је метода Borchardt-a и Daniels-a , која је првобитно изведена за хомогене реакције, а касније је поједностављена и прилагођена и за хетерогене системе⁶.

Изабране методе експерименталног истраживања као и методе обраде експерименталних резултата дају могућности да се испитивани процеси разматрају од њиховог почетка па до краја на континуирани начин.

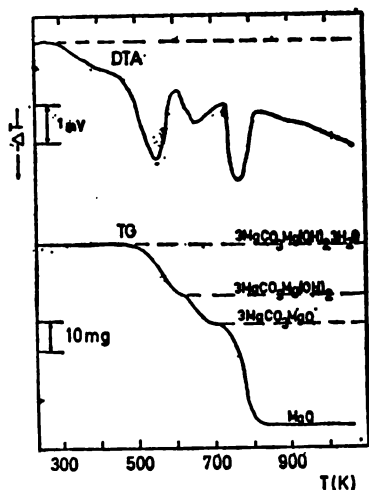
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Као узорак за испитивање коришћен је базни карбонат магнезијума — хемијски реактив р.а. чистоте у прашкастом стању који је синтетизован од стране фирме Merck.

За термогравиметријска испитивања коришћена је термовага, производ фирме Netzsch, модел 409, са термопаром Pt—Pt са 10% Rh чији је држач и посуда за узорак од калциниране глинице. За DTA мрежа коришћен је Netzsch-ов диференцијални термоанализатор, модел 409, са диференцијалним термопаром Pt—Pt са 10% Rh а посуде за испитивани и референтни узорак су од калциниране глинице. Као референтни узорак коришћена је α модификација Al_2O_3 , а сва испитивања су вршена при константној брзини загревања од $10^\circ/\text{мин}$ у атмосфери ваздуха.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На сл. 1 приказане су DTA и TG криве за процес термичког разлагања базног карбоната магнезијума при брзини загревања од $10^\circ/\text{мин}$ у атмосфери ваздуха.



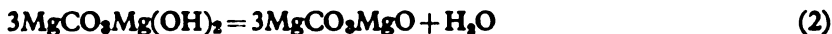
Слика 1 Figure

TG и DTA криве за $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ у атмосфери ваздуха

TG and DTA curves of $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ in air

На основу резултата који су приказани на сл. 1, очигледно је, да се у току термичког разлагања базног карбоната магнезијума одвијају три независна процеса који су праћени ендотермним топлотним ефектима и одговарајућим губицима масе. На основу извршене анализе добијених резултата као и на основу анализе хемијског састава добијених производа, процес терми-

чког разлагања базног карбоната магнезијума може да се представи на следећи начин:

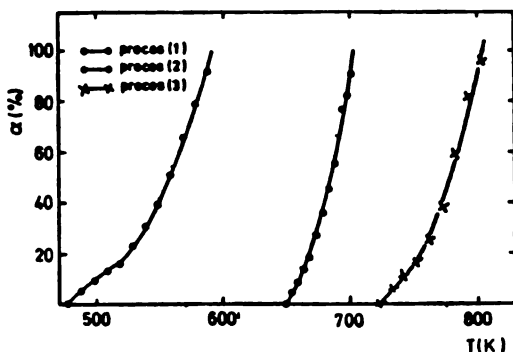


Из приложених резултата, види се да се у процесу термичког разлагања базног карбоната магнезијума прво разлаже хидроксидни а затим карбонатни део, што није карактеристично за све базне карбонате^{7,8}.

С обзиром да су све три трансформације праћене мерљивим топлотним ефектима као и одговарајућим губицима масе, кинетичка испитивања ових процеса могу да се врше паралелним коришћењем TG и DTA резултата.

Анализа термогравиметријских резултата

На основу TG дијаграма при брзини загревања од 10°/мин у атмосфери ваздуха, рачунат је степен одвијања реакције α , а његова зависност од температуре тј. функција $\alpha = f(T)$ за процесе (1), (2) и (3) који се дешавају у току термичког разлагања базног карбоната магнезијума, приказана је на сл. 2.



Слика 2 Figure

Кинетичке криве $\alpha = f(T)$ за процесе (1), (2) и (3)

Kinetic curves $\alpha = f(T)$ for the processes (1), (2) and (3)

Из облика кривих $\alpha = f(T)$, може се закључити да на почетку процеса код трансформације (1) долази до промене реакционог механизма, при чему даљи ток криве као и ток криве за процесе (2) и (3) у целини, указују да се ови процеси одвијају у кинетичкој области.

Chatterjee-ов метод⁴ за обраду термогравиметријских резултата у циљу одређивања кинетичких параметара процеса термичког разлагања, изведен је на основу општег израза за брзину хетерогене реакције, v :

$$v = - \frac{dm}{dt} = km^n \quad (4)$$

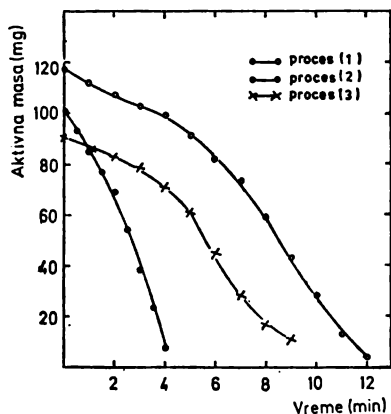
где су: k , m , t и n , константа специфичне брзине реакције, активна маса реактанта, време протекло од почетка процеса и ред реакције, респективно. Заменом константе специфичне брзине реакције у изразу (4) са константом брзине из Arrhenius-ове једначине, после сређивања у логаритамском облику добија се следећи израз:

$$n \log m - \log v = (E/2,303 RT) - C, \quad (5)$$

где су: E , R , T и C , енергија активације, моларна гасна константа, апсолутна температура и интеграциона константа, респективно.

Приказивањем добијених резултата у координатном систему $n \log m - \log v = f(1/T)$ добија се права линија из чијег се нагиба одређује вредност за енергију активације.

Сваки губитак тренутне масе узорка, m_t , од 54 mg за процес (1), 18 mg за процес (2) и 132 mg за процес (3) доводи до стварања 311,28, 293,28 и 161,28 mg чврстог производа реакције који остаје са још неизреагованим делом узорка, респективно за процесе (1), (2) и (3). На основу ових података рачуната је промена активне масе узорка, m , у току одвијања процеса а добијене зависности приказане су на сл. 3.



Слика 3 Figure

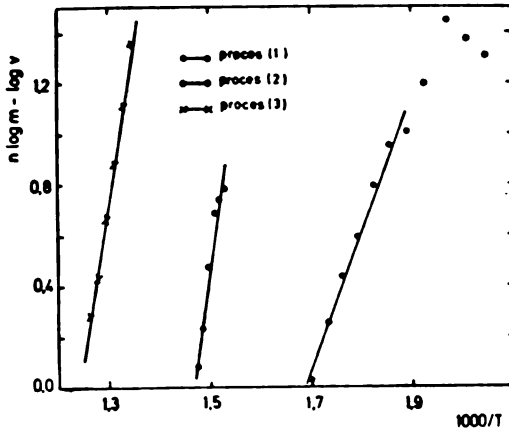
Промена активне масе узорка у току времена
Variation of active weight of the sample in time

Израчунавање тренутне брзине одвијања реакције која је дефинисана изразом (4), вршено је графичким диференцирањем термограма приказаних на сл. 3.

На слици 4 приказана је кинетичка зависност $n \log m - \log v$ од реципрочне вредности реакционе температуре за процесе (1), (2) и (3). Методом најмањих квадрата добивени су нагиби и одсечци правих са следећим вредностима према једн. (5):

Процес	C	$E/2,303 R$	E (kJ/mol)
(1)	-10,302	6 095	117
(2)	-18,309	13 190	253
(3)	-19,812	15 370	294

Са слике 4 се, ипак, запажа да за процес (1) на ниским температурама постоји одступање од линеарности, што је последица незнатно изражене инфлексije кинетичке криве на почетку процеса. Ово указује на сложеност овог ступња. Растурање добивених тачака у овој области не омогућује поуздано одређивање енергије активације овог процеса.



Слика 4 Figure

Температурска зависност $n \log m - \log v$ за термичко разлагање $3\text{MgCO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у атмосфери ваздуха

Temperature dependence of $n \log m - \log v$ for the thermal decomposition of $3\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in air

Усвојено је, да је ред реакције у свим случајима $n=1$, због тога што су добијене вредности код његовог одређивања по истој методи са две различите полазне масе узорка варирале у сва три случаја око јединице.

Анализа диференцијално-термијских резултата

Постоје бројне методе за обраду DTA резултата у циљу одређивања реакционе кинетике процеса термичког разлагања чврстих компонената. За разматране процесе који се одвајају у току термичког разлагања базног карбоната магнезијума, аутори користе методу Borchartd-a и Daniels-a⁵.

Ова метода првобитно је изведена за проучавање кинетике хомогених система, где је добијен израз за константу брзине реакције првог реда ($n=1$):

$$k = \frac{C_p (d \Delta T / dt) + K \Delta T}{K(A - a) + C_p \Delta T} \tag{10}$$

где су: k , C_p , ΔT , K , A , a и t , константа брзине реакције, укупни топлотни капацитет реактанта или референтног материјала, температурска разлика, константа која карактерише коришћену апаратуру, укупна површина испод DTA криве, површина испод DTA криве после неког времена одвијања реакције и време, респективно.

Израз (10) је поједностављен и прилагођен за изучавање хетерогених процеса термичког разлагања чврстих компонената, ^{6,10,11} полазећи од претпоставке да је C_p уобичајено мала вредност, па израз (10) има следећи облик:

$$k = T/(A - a), \quad (11)$$

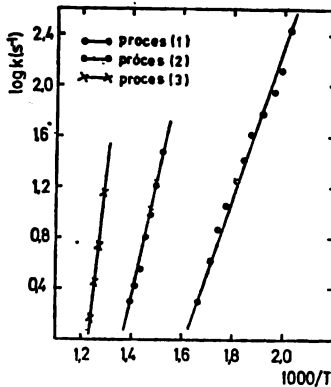
где ознаке имају исту нотацију као и у изразу (10).

За изучавање реакционе кинетике процеса (1); (2) и (3) коришћени су DTA подаци добијени при брзини загревања од 10°/мин у атмосфери ваздуха. Разматрани DTA пикови дељени су на једнаке временске интервале, а на основи једначине (11) рачунате су вредности за константе брзине.

Применом Arrhenius-ове једначине $k = A \exp(-E/RT)$ добивају се следећи резултати:

Процес	A	$-E/R$	E (kJ/mol)
(1)	$1,277 \cdot 10^{-10}$	14 332	119
(2)	$2,168 \cdot 10^{-17}$	28 939	241
(3)	$1,875 \cdot 10^{-19}$	36 334	302

Из ових зависности константи брзине од температуре се види да се у свим случајевима добивају врло ниске вредности за предекспоненцијални члан A , при чему његова вредност опада од прве ка трећој трансформацији. Ова чињеница указује да је брзина одвијања ових процеса врло мала и да опада од прве ка трећој трансформацији.



Слика 5 Figure

Arrhenius-ови дијаграми за процесе (1), (2) и (3)
Arrhenius plots for the processes (1), (2) and (3)

ЗАКЉУЧАК

Добијени резултати кинетичких испитивања процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума, приказани су у таблици I.

На основу ових резултата види се, да је почетак процеса (1) и (2) TG методом регистрован на вишим температурама а почетак процеса (3) на нешто

нижој температури у односу на резултате који су добијени DTA методом при истој брзини загревања. Ова појава је последица неких још недовољно разјашњених појава код DTA методике експерименталног истраживања а између осталог и недовољно дефинисаног почетка DTA врха.

ТАБЛИЦА I TABLE

Експерименталне вредности истраживања кинетике и механизма процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума
Experimental values of the investigation of the kinetics and mechanisms of the thermal decomposition process of basic magnesium carbonate

Трансформација Transformation	Температура разлагања Decomposition temperature (K)		Енергија активације Activation energy	
	TG	DTA	TG	DTA
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} =$ $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	478	453	117	119
$3\text{MgCO}_3 \cdot (\text{OH})_2 =$ $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	648	618	253	241
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO} = 4\text{MgO} + 3\text{CO}_2$	723	743	294	302

За процес (1) на температурама до око 510 K по свој прилици постоји релативно ниска енергија активације, при чему је у овом стадијуму брзина процеса лимитирана дифузионим отпорима гасовитом производу реакције, вероватно кроз ламинарни слој гаса који окружује честице чврстог реактанта у коме се налази и хемисорбована влага. Овај стадијум одвијања процеса (1) није регистрован обрадом DTA резултата, мада на левој страни овог DTA врха постоји мало закривљење. На температурама вишим од 513 K за процес (1) и за процесе (2) и (3) у целини, одређене су високе вредности за енергију активације што указује да се разматрани процеси одвијају у тзв. кинетичкој области, тј. да је укупна брзина процеса у свим случајевима лимитирана отпорима хемијској реакцији.

Добијени резултати, на један и други начин одступају у границама експерименталне грешке, што указује да су изабране методике експерименталног истраживања као и методе обраде добијених резултата, погодне за истраживање ове врсте.

SUMMARY

KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION
OF BASIC MAGNESIUM CARBONATE

ŽIVAN D. ŽIVKOVIĆ

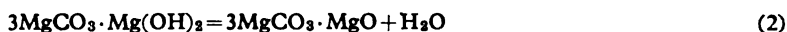
Faculty of Mining and Metallurgy at Bor, Belgrade University, YU-19210 Bor

and

BOGOMIR DOBOVIŠEK

*Faculty of Natural Sciences and Technology, Ljubljana University,
Aškerčeva 20, YU-61000 Ljubljana*

Results of an investigation of the kinetics and mechanism of thermal decomposition of the basic magnesium carbonate are presented. The methods of non-isothermal TG and DTA were used. It was established that the process proceeds according to the following mechanism:



Energies of activation of the processes (1), (2) and (3) derived by the TG method are 117, 253 and 294 kJ/mol respectively. The same quantities obtained by DTA are 119, 241 and 302 kJ/mol.

(Received 30 January 1978; revised 15 May 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Cuthbert and R. A. Rowland, *Amer. Mineralogist*, **32**, 111 (1947)
2. G. Liptay, "Atlas of Thermoanalytical Curves", Akadémiai Kiadó, Budapest 1975, p. 211
3. X. И. Стрелец, „Электролитическое получение магния“, Изд-во „Металлургия“, Москва 1972
4. P. K. Chatterjee, *J. Polym. Sci.*, **3A**, 4253 (1965)
5. H. J. Borchardt and F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 41 (1957)
6. H. J. Borchardt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 252 (1960)
7. Ž. D. Živković, D. F. Bogosavljević and V. D. Zlatković, *Thermochim. Acta*, **18**, 235 (1977)
8. Ж. Д. Живковић, *Гласник Хем. груписа Београда*, **41**, 399 (1976)
9. Б. П. Демидович, А. И. Марон, Э. З. Шумалова, „Численные методы анализа“, Изд-во „Наука“, Москва 1967, стр. 96
10. V. M. Padmanabhan, S. C. Saraiya and A. K. Sundram, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 356 (1960)
11. R. P. Agarwala and M. C. Naik, *Anal. Chim. Acta*, **24**, 128 (1960).

ФОТОХЕМИЈСКО И СПЕКТРОХЕМИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ
ТРАНСФОРМАЦИОНИХ РЕАКЦИЈА МОДЕЛСКОГ ЈЕДИЊЕЊА
ФЛАВИЛИЈУМСКЕ ХРОМОФОРЕ

СЛОБОДАН М. РИСТИЋ, ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ,
НИКОЛА С. ВУКЕЛИЋ И ДРАГИША Ч. СПИРИДОНОВИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета,
й. бр. 550, 11001 Београд и Институт за хемију, технологију
и металургију, Београд*

(Примљено 31. марта 1978)

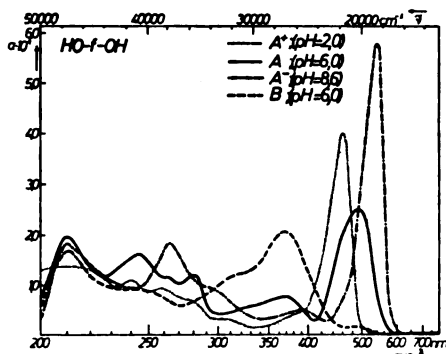
Као моделско једињење флавилијумске хромофоре изабран је 7,4'-ди-
лидрокси флавилијум перхлорат због значаја запоседнутих позиција у моле-
кулу, које му условљавају одређену општу реактивност. Ова последња повлачи
за собом и посебан трансформациони карактер као и специфично спектрохе-
мијско понашање једног делокализованог π -електронског система, када се
услови проучавања приближе онима код основних антоцијанола. У овом раду
су спектрохемијски праћене фотохемијске промене моделског једињења у ра-
зним областима рН-вредности ради утврђивања и прецизирања његове ста-
билности као и упознавања могућих трансформационих реакција при посебно
одабраним условима.

Органохемијско, електрохемијско, спектрохемијско и фотохемијско по-
нашање флавилијумских једињења и соли није још довољно проучено упркос
интензивних и обимних истраживања. Да би се на једном целисходно упро-
шћеном хромофорном систему могао постићи што дубљи увид у фундамент-
алне механизме ових понашања, искористили смо 7,4'-дихидроксифлавили-
јумперхлорат (скраћено $\text{HO}-f-\text{OH}$) као з. т. сврху нарочито погодну флави-
лијумску со. Запоседнуте позиције (7- и 4'-) у овој молекулој структури
су од посебне важности за *електрохемијски редукциони процес* на катјонском
виду једињења (A^+), који процес доводи најпре до образовања неутралног
облика (A), а потом (при даљем повећању рН-вредности) и до појављивања
анјонског вида хромофорног система (A^-). У коначној фази, уз садејство фото-
хемијског процеса на A -облицима, настаје разграђивање, *дециклизација флави-
лијумској хромофорној систему* уз далекосежне хипсохромне помераје у укуп-
ном спектру система.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД И РЕЗУЛТАТИ

Укупни апсорпциони спектар 7,4'-једињења $\text{HO}-f-\text{OH}$ смо, пре свега, проучили
у трима рН-подручјима оптималне постојаности важнијих индивидуалности проучаваног
једињења (A^+ , A , A^- ; В): киселом (рН < 4), неутралном (рН ~ 5—7), алкалном (рН > 8),
вршећи иначе по потреби и мерења у читавој рН-области од 2 до 12. Константне рН-вред-
ности проучаваних основних раствора биле су дефинисане погодним пуфером у који је
уливен узорак, растворен у метанолу. Један cm^3 овог (метанолског) раствора ($C_M^{\text{metanol}} \cong 10^{-4}$)
хомогено је помешан и допуњен до 10 cm^3 одређеним пуферским раствором, тако да је
основна концентрација узорка у овако коначно справљеном раствору износила $C_M \cong 10^{-5}$.

На слици 1 прегледно су дати репрезентативни спектрофотографи $\text{OH}-f-\text{OH}$ за та pH -подручја, који су добивени помоћу Zeiss-овог региструјућег апарата SPECORD UV — VIS.

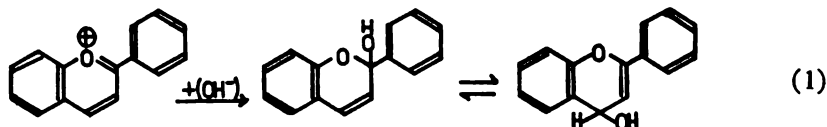


Слика 1 Figure

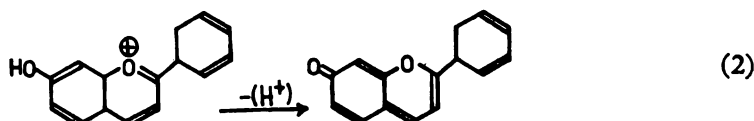
Апсорпциони спектри главних индивидуалности хромофорног флавиљујумског система (A^+ ; A ; A^- ; B) у pH -буферованим растворима 7,4'-дихидроксифлавиљујум перхлората. (Респективна подручја: 2,0; 6,0; 8,6; 6,0).

Absorption spectra of the main entities for the flavylum chromophoric system (A^+ ; A ; A^- ; B) in the pH -buffered solutions of 7,4'-dihydroxyflavylium perchlorate. (Respective pH -ranges: 2,0; 6,0; 8,6; 6,0).

Апсорпциони сјектри неутралних облика (A), који се како за наше једињење тако и за њему сродни ред могу доста прецизно да дефинишу у области pH 5—7, имају посебан значај, јер се механизам настајања тих облика може да тумачи различито. У случају флавиљујумских једињења ахидроксилној ишиа (односно са било како хемијски блокираним хидроксилима), механизам настајања неутралног облика може имати карактер квази-неутрализационе реакције, на пример:



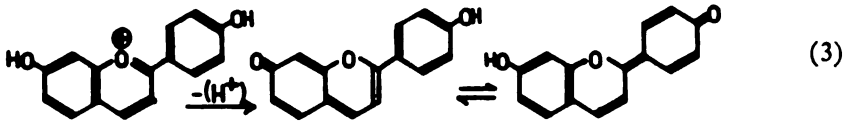
при којој долази до неутрализације катјонског вида флавиљујумске хромофоре, уз грађење псеудобазних облика (A^{p3} и A^{p2}). Међутим, могућа је *гејројонациона реакција*:



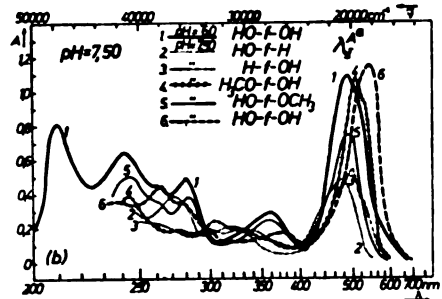
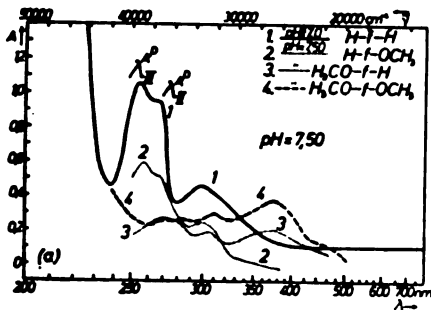
кадгод флавиљујумско једињење садржи бар један бензопирански хидроксили способан за депротоновање.

Посматрајући пажљивије процесе (1) и (2), нема сумње да су њихови примарни производи, како хемијски тако и сјектрално, осетно различити. Они осим тога стоје у сасвим другачијем односу према своме исходном катјонском виду нарочито у хемијском погледу (док су електрохемијске и спектрохемијске разлике мање изражене). На нашој слици 2 (а, б), пуном линијом извучени спектрофотографи из наших мерења јасно приказују примарне производе карактеристичне за напред поменута *два ишиа неутралних облика*, односно њима одговарајућих механизма назначених једначинама (1) и (2). Као што се види, главни апсорпциони максимум ($\lambda_{\text{II/III}}^{\text{A}^{\text{p}}}$ и $\lambda_{\text{I}}^{\text{A}^{\text{p}}}$) карактеристични су, респективно за псеудобазни (A^{p}) и анхидробазни (A^{a}) облик

флавилијумског хромофорног система. Интервал ($\Delta\lambda \approx 100 \text{ nm}$) који раздваја подручја карактеристичне апсорпције, као и респективне интензивности карактеристичних максимума, упадљиво истичу разлику квази-неутрализационог механизма [једн. (1)] у односу на депротонациони механизам катјонског облика [једн. (2)]. Треба ипак уочити да цртичасто извучени спектрофотограм указује, да наше моделско једињење $\text{HO}-f-\text{OH}$ (Cf. сл. 2b, крива 6) манифестује изразит батохромни померај, већ и при мањем прекорачењу pH —подручја карактеристичног за његов посебан неутрални облик ($\text{pH} \sim 5-7$) којег иначе нема код једињења $\text{H}_3\text{CO}-f-\text{OCH}_3$ (Cf. сл. 2a, крива 4). Очигледно, наше једињење у стању је да по аналогији са механизмом (1) реагује још путем следећег процеса:



користећи двојни дејријонациони механизам, узастопно на обема хидроксилонаним позицијама 7,4'. Аналогно флав-2-енском и флав-3-енском облику псеудобаза, овако је наговештена могућност постојања аналогних протонмерних облика одговарајућих анхидробаза, све док са даљим порастом pH -вредности раствора (>8) не наступи анјонизација флавилијумског хромофорног скелета уз даљи батохромни померај (онда већ карактеристичан за хромофоре типа „симетричних цијанина“)¹. Инфлексije које постоје на дуго-



Слика 2 Figure

(a) Апсорпциони спектри „неутралних“ облика флавилијумских хромофора ахидроксилене групе неспособних за директну депротонацију [механизам неутралисања наелектрисања путем процеса (1): „квази-неутрализација“].

(a) Absorption spectra of “neutral” forms for the flavylum chromophores of anhydroxic group lacking the capability for the direct deprotonation [mechanism of charge neutralizations using the pathway of process (1): “quasi-neutralization”].

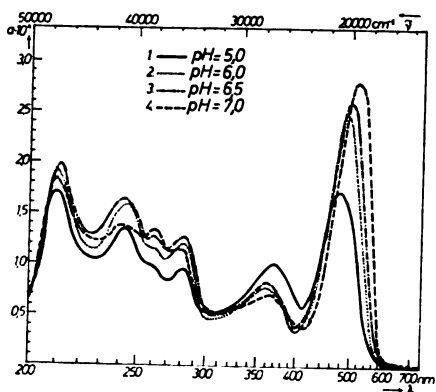
(b) Апсорпциони спектри „неутралних“ облика флавилијумских хромофора из моно- и ди-хидроксилованих група [механизам неутралисања наелектрисања путем процеса (2): „депротонација“].

(b) Absorption spectra of “neutral” forms for the flavylum chromophores belonging to the mono- and dihydroxy-groups [mechanism of the charge neutralizations going by the pathway of process (2): “deprotonation”].

таласном боку главних максимума кривих 3 и 4 (сл. 2b) (како их је уочио још Н. Kuhn²) могу можда још да послуже и за разликовање ових протонмера

код анхидробаза. — У прилог постојања анхидробазних протонмера A^{a2} односно A^{a3} (тј. респективно флав-2-енског и флав-3-енског типа) као и механизма описаног једначином (3), говори и *неконстантност главної аисорпционої максимума* (λ_{max}^A) приликом варирања рН-вредности од 5 до 7, како се види из нашег спектрофотограма са слике 3 (криве 1—4). Неусиљена интерпретација овог феномена јесте да се са повећањем рН-вредности фаворизује феноилско хиноидизовање флавилијумског хромофорног система, при чему се у проширену и више симетризовану па још и батохромно и хиперхромно померену спектроабсорпциону траку смешта ужа, испрва преовлађујућа трака скоро „чистог“ флав-2-енског, бензохиноидизованог облика хромофоре (Cf. сл. 3).

Фотохемијска реактивност флавилијумској хромофорној системи би нарочито могла бити изражена на неутралним облицима овог система (којих у најопштијем случају може бити четири: A^{p2} , A^{p3} , A^{a2} , A^{a3} , како је већ напред образложено), премда она постоји и код наелектрисаних, јонских видова



Слика 3 Figure

Континуиране промене батохромног и хиперхромног карактера на апсорпционим спектрима „неутралног“ облика 7,4'-дихидроксифлавилијум перхлората при мањем варирању рН-вредности раствора (рН=5—7).

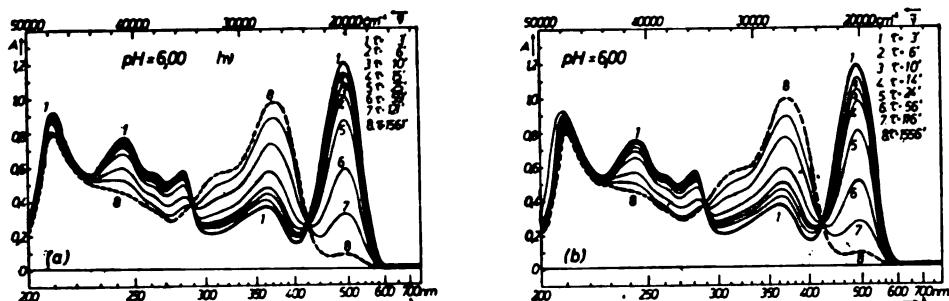
Continuous changes of the bathochromic and hyperchromic types in the absorption spectra of the "neutral" form of 7,4'-dihydroxyflavylium perchlorate for a small variation of the рН-values of the solution (рН=5—7).

хромофоре. Могло би се, наиме, ради прегледнијег излагања, *A-линија електрехемијских трансформација*: $A^{+} \xrightarrow{-(H^{+})} A \xrightarrow{-(H^{+})} A^{-}$ (проузрокована дејством растуће рН-вредности) сматрати као репрезентативна за хемијску реактивност нашег система „*in vitro*“. Пользећи, међутим од „неутралних“ облика може се конструисати *B-линија ирејезно фотохемијских трансформација* иако су неке парцијалне и интермедијарне реакције условљене и рН-вредношћу. Може се рећи да ова, *B-линија* процеса представља врло вероватно, главну реактивност оваквих хромофорних система „*in vivo*“, што има посебан значај за биогенетичке студије, односно и биогенезу флавилијумских соли³.

Наши спектрофотограми на сликама 4a и 4b приказују кинетику процеса изблеђивања визуалне обојености свеже сировљених раствора $HO-f-OH$, пуферованих на рН-вредности 6,00. На сема сликама пуном цртом извучене криве (1) представљају почетно стање процеса, док пртичasto назначене криве (8) приказују његово завршно стање. Читав процес, дат сликом 4a, одигравао се при сибном осветљењу (произведеном стандардним флуоресцентним цевима), а процес приказан сликом 4b одигравао се у мраку. Интервали у

којима су вршена регистровања спектрофотограма (криве 1—8) назначени су на самим сликама. Као што се види, спектроапсорпциометријско понашање процеса у оба случаја (сл. 4а и 4б) показује изненађујућу сагласност по репетабилности свих кривих (од 1 до 8) и карактеристичних апсорпционих максимума, па и двема значајним и оштро израженим изобестним тачкама ($\lambda_{I}^{iso} = 420 \text{ nm}$ и $\lambda_{II}^{iso} = 287 \text{ nm}$).

Међутим, с обзиром на еквивалентно изблеђивање посматраног система и у присуству и у одсуству светлости, јасно је да у п р и м а р н о м ступњу процеса светлост не учествује н е п о с р е д н о у реакцијама. Као једини узрок одигравања процеса у том ступњу остаје *вазда присутна* вода у свеже справљеним растворима, па се *при овде константној рН вредности* ($pH = 6,00 = \text{const}$) одигравају *хидрајзационе реакције*, које од неутралних анхидрбазних облика (А), воде преко псеудобазних облика (Р), ка халконима (В). Спектрофотограми са наших слика 5а и 5б (респективне криве од



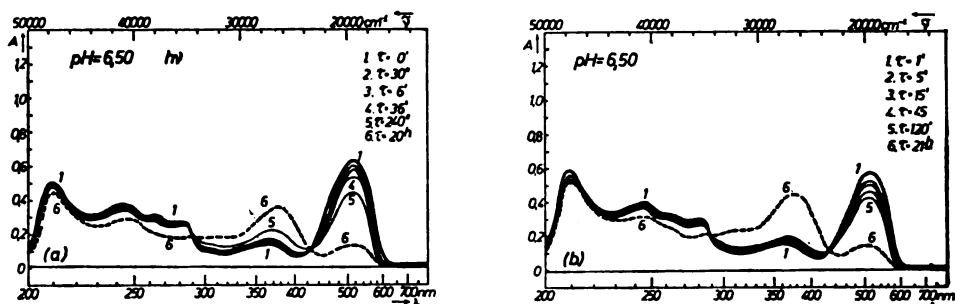
Слика 4 Figure

- а) *In the diffuse daylight* — спектрофотометријско праћење кинетике изблеђивања визуалне обојености свеже справљених раствора 7,4'-дихидрокси-флавилијум перхлората (спектрофотограм почетног стања, крива 1, извучен пуном цртом; завршно стање, крива 8, назначено испрекиданом кривом).
- а) *In the diffuse daylight*, kinetics of the visual decoloration of the freshly prepared solutions of 7,4'-dihydroxyflavylium perchlorate spectrophotometrically followed (spectrophotogram of the initial state, curve 1, in full-line; the final state, curve 8, in broken line).
- б) *In the dark* — спектрофотометријско праћење кинетике изблеђивања визуалне обојености раствора 7,4'-дихидрокси-флавилијум перхлората (спектрофотограм почетног стања, крива 1, пуном цртом; завршно стање, крива 8, назначено испрекиданом кривом). (Спектрофотометрирани раствори, на сликама 4а и 4б су били водени раствори пуферовани на константно $pH = 6,00$).
- б) *In the dark*, kinetics of the visual decoloration spectrophotometrically followed for the solution of 7,4'-dihydroxyflavylium perchlorate (spectrophotogram of the initial state, curve 1, in full-line; the final state, curve 8, in broken line). (Spectrophotometric solutions on the figure 4a and 4b were buffered aqueous solutions with a constant $pH = 6.00$.)

1—6, са истом сигнатуром за почетно и завршно стање спектрофотометрирања као на ранијим сликама) приказују исти процес изблеђивања као на сл. 4а и 4б, али при нешто већој, константној pH -вредности (6,50). Једина уочљива разлика јесте *мали байохромни померај* на главном апсорпционом максимуму доминантног А-облика, који се сада дсбро може да разуме на основу наше дискусије резултата са слике 3.

Враћање обојености расиворима (које је инверзан процес изблеђивања како је то праћено преко напред дискутованих спектрофотограма са слика 5а и б) вршено је помоћу разних светлосних извора: дневно (дифузно) светло, собно (флуоресцентно) светло, кварцна Hg-лампа (Hanovia). Показало се притом да код *хемијски уравнотежених расивора* и при раније коришћеним константним рН-вредностима, фотохемизам показује доста неуобичајен ток.

Као што се види са спектрофотограма на сликама 6 (а, б) (респективне криве 1—4, и 1—3), спектрофотометрирања су вршена у неутралном рН-подручју, при константној пуферској вредности рН=6,50. Као полазни систем у оба два случаја служили су *обезбојени расивори* HO—f—OH (пуном цртом извучене криве и на сликама 6а и 6б), којима је дејством (дифузне) дневне светлости вршено *враћање обојености*. Времена осветљивања (τ) вари-

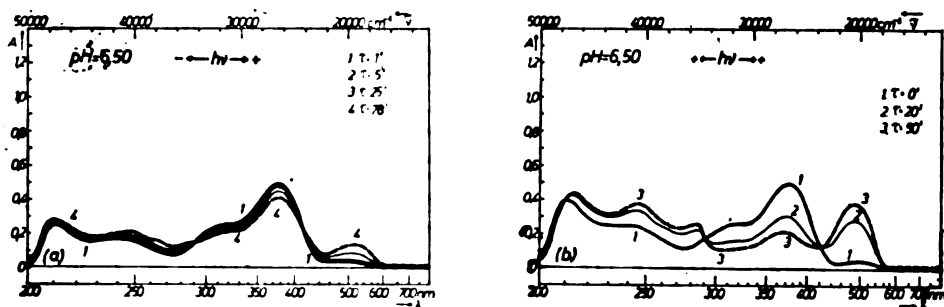


Слика 5 Figure

- (а) *На дневној светлости*, спектрофотометријско праћење кинетике изблеђивања визуалне обојености свеже справљених раствора HO—f—OH при константном рН=6,50 (спектрофотограм почетног стања, крива 1, изучен пуном цртом; завршно стање, крива 6, назначено испрекиданом кривом).
- (а) *In diffuse daylight*, the kinetics of the visual colouration bleaching followed for the freshly prepared solutions of HO-f-OH at pH=6.50. (The spectrophotogram of the initial state, curve 1, in full-line; the final state, curve 6, in broken line).
- (б) *У мраку*, спектрофотометријско праћење кинетике изблеђивања визуалне обојености раствора HO—f—OH при константном рН=6,50 (спектрофотограм почетног стања, крива 1, пуном цртом; завршно стање, крива 6, испрекиданом кривом).
- (б) *In darkness*, the kinetics of the visual colouration bleaching followed on the solutions of HO-f-OH at constant pH=6.50. (The spectrophotogram of the initial state, curve 1, in full-line; the final state, curve 6, in broken line).

рала су од 1' до 78' (сл. 6а) одн. од 0' до 50' (сл. 6б). — Јасно се уочава да је процес враћања обојености на сл. 6а знатно мање реверсиван од оног на сл. 6б, пошто апсорбација максимума завршне реакције (са сл. 6б) скоро двапут брже расте од завршне реакције на слици 6а. Ово необично и несагласно понашање два обезбојена раствора постaje разумљивије, ако се сада још нагласи да је први раствор (сл. 6а) био добивен *обезбојавањем у мраку* (ознака: $\leftarrow h \rightarrow +$), док је онај други (сл. 6б) настао *обезбојавањем на собном (флуоресцентном) светлу* (ознака: $+ \leftarrow h \rightarrow +$). Имајући у виду значајну чињеницу коју је први утврдио Miquel^{4,5} а затим потврдио низ других аутора^{6,7} да је 2—ОН-цис-халкон нарочито фотохемијски осетљив (вршећи у киселој сре-

дини циклизацију у флавилијумску хромофору, док се и обратно при већој рН-вредности брзо и лако дециклизује)-интерпретација горе описаних експерименталних резултата није нарочито тешка. У процесима на слици 6а, који су у мрак у довели до обезбојавања очигледно је створена доминантна концентрација *транс*-халкона, па овај последњи тешко надокнађује свој мањак енергије (у односу на *цис*-халкон) при следећем осветљавању којим се врши враћање обојености раствору. У другом случају (сл. 6б) у раствору је обезбојавањем на светлости ($+ \leftarrow h \rightarrow +$) фаворизовано *фотохемијско* повишавање концентрације *цис*-халкона у озрачиваном раствору, па се и за краће време ($\tau = 50'$; крива 3, сл. 6б) може постићи брже и ефикасније враћање обојености раствора у односу на сл. 6а (крива 4; $\tau = 78'$), где ни знатно дуже време ($\tau = 78'$) не успева да надокнади полазно „привилеговано“ *транс*-стање фотохемијског реакционог система.



Слика 6 Figure

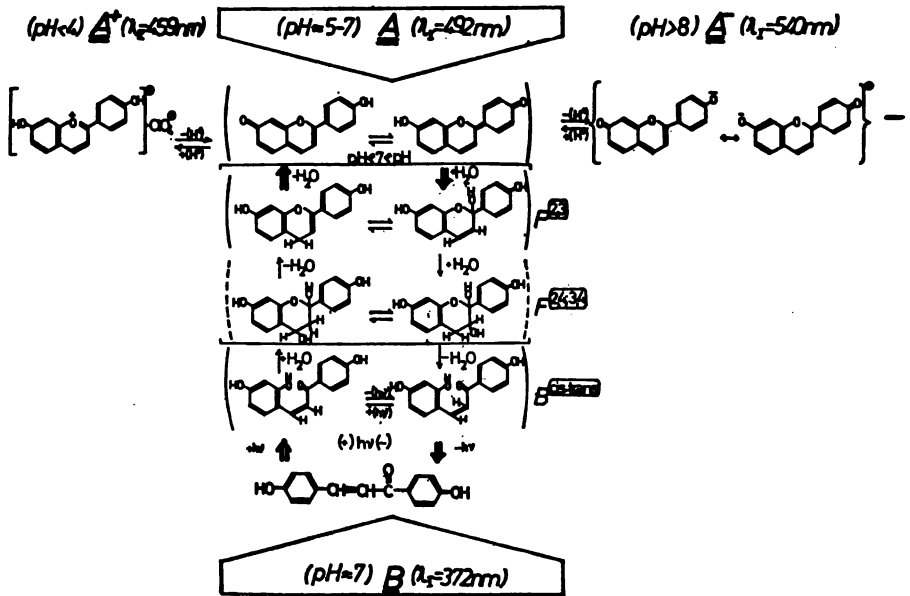
- (a) Спектрофотометријско *враћање* кинетике *враћања* обојености растворима HO—f—OH који су претходно били обезбојени у мрак, *дејствујући* дневном (дифузном) *свејлошћу* (pH = 6,50).
- (a) The kinetics (spectrophotometrically followed) for the returning of the visual colouration in the solutions of the HO-f-OH which were previously bleached in the dark, by irradiating the samples with (diffuse) daylight (pH = 6.50).
- (b) Спектрофотометријско *враћање* кинетике *враћања* обојености растворима HO—f—OH који су претходно били обезбојени на дневној (дифузној) светлости, *дејствујући* дневном (дифузном) *свејлошћу* (pH = 6,50).
- (b) The kinetics (spectrophotometrically followed) for the returning of the visual colouration of the solutions of the HO-f-OH which were previously bleached in the daylight, by irradiating the samples with (diffuse) daylight (pH = 6.50).

Флуоресцентни спектар HO—f—OH у закишељеном метанолу показује релативно интензивну флуоресценцију. Не улазећи овде у подробније појединости нагласили бисмо ипак да је *испојање* *олегалско-симетријске* *наранџасте* флуоресценције *једињења* HO—f—OH под овде описаним условима несумњиво, премда га Н. Kuhn са сарадницима² није константовао (иако изричито наглашава флуоресценцију сродног H₃CO—f—OCH₃).

ДИСКУСИЈА И ЗАКЉУЧЦИ

Допринос овог рада напред постављеном проблему је знатан, пре свега у односу на наше моделско *једињење*, али што је од много веће важности,

још и за читаву класу основних антоцијанидола која се може да прикаже општом формулом $C_{15}H_{11-n}O(OH)_n$. Више од педесетак наших брижљиво припремљених и извршених спектрофотометрирања за $HO-f-OH$, не само да је потврдило и прецизирало главне индивидуалности хромофорној флавилијумској скелелиа овој шииа (Cf. сл. 1) већ је, уз коришћење неких раније од нас одређених података за несупституисану флавилијумску структуру¹ као и узимајући у обзир резултате већег броја других истраживача, омогућено суштински важно селекцијометријско разликовање шииова основних флавилијумских соли. По правилу, ахидроксилни, монохидроксилни, и дво- (одн. полихидроксилни) антоцијаноли морају реаговати у складу са процесима назначеним са (1), (2), (3) (што је спектрофотометријски добро документо-



Слика 7 Figure

Схематички опис претпостављених механизма трансформационих реакција моделског флавилијумског једињења.

A schematic description of the mechanisms proposed for the transformation reactions of the model flavylum compound 7HO-f-4'OH ("line A" and "line B" reactions).

вано сликама 2a, b и 3). Нарочито су информативни наши спектрофотограми са сл. 3 (криве 1—4), где се приликом варирања рН-вредности (5—7) уочава тенденција ка квази-континуалном померању главног апсорпционог максимума неутралног облика (А). Ово је морало да се адекватно протумачи и узме у обзир при проучавању кинетике и етапних равнотежа овог облика на такозваној В-линији процеса.

Селекцијометријско (делом селекцијометријскофлуориметријско) и фотохемијско проучавање трансформационих процеса неутралних облика флавили-

јумске хромофоре на линији В прегледно и сажето је дато на схеми са слике 7. Као што се види, *наелектрисани јонични видови флавилијумске хромофоре* (A^+ и A^-), који су у правој електрохемијској равнотежи са неутралним (али јоногеним и) амфиполарним облицима оне хромофоре, назначени су у својим нормалним рН-подручјима постојања и својим фундаменталним максимумима (λ). Ова подручја су мање-више индикативна и за све овакве форме у читавој класи основних флавилијумских соли, премда је (због резонантно-мезомеријског карактера структуре оних видова) неупутно вршити строжа прецизирања и уопштавања.

Анхидробазни облици у йројиономерној равнотежи (флав-2-енски и флав-3-енски облици: A^{a2} и A^{a3}) сачињавају несумњиво *йочейно сйање нашеј једињења* $HO-f-OH$, што међутим, свакако није случај се једињењем $H-f-H$, премда Н. Кuhn и сар.² доста неопрезно говоре о „присној аналогiji понашања $HO-f-OH$ и $H-f-H$ “. Премда нашој аргументацији [Cf. процеси (1) и (2), као и сл. 2a, b], напротив, х е м и ј с к а *йонашања* тих једињења су осетно различита што одлучно потврђује и *йихово сйекйроаисорпциометријско йонашање*: подручја респективне карактеристичне апсорпције су толико међусобно размакнута да су есенгуална преклапања несумњиво искључена и код мање дисперзивних спектрофотометара. С обзиром да протонимерни пар псеудобаза (A^{p2} и A^{p3}) који представља за ахидроксилни тип флавилијумских соли полазно стање ка В-линији, има и стехиометријски другачији састав (један молекул H_2O више) од A^{a2} и A^{a3} облика, чини нам се више оправдано да се користи друкчије и *адекватно симболивање за йсеудобазне йројиономере*, тј. P^2 и P^3 (одн. псеудобаза флав-2-енског и флав-3-енског типа). Респектовање посебних индивидуалности овог псеудобазног пара (које су и неким нашим ранијим саопштењима биле спектрално добро уочене⁸ повлачи за собом могућност постојања и аналогних флаванолских изомера (флаван-2,4 и 2,3-диола одн. $F^{2,4}$ и $F^{2,3}$), премда је спектрохемијска карактеризација *йихова* веома отежана због далекосежног хипсохромног померања главних максимума тог типа једињења, чије конформерске структуре нису још увек довољно прецизиране.

Изразитија фойојројна йромена макроскојске обојености расйвора $HO-f-OH$ у рН-неујтралном йодручју, како ју је најпре и кинетички и фотохемијски проучио Н. Кuhn са сарадницима (1961—1966) („Н. Кuhn-ов ефекат“), у вези је нарочито са фотохемијском осетљивошћу 2-OH-халкона. Захваљујући визуалној транспарентности медијума у којима се одигравају (на сл. 7 угластим заградама обухваћени процеси са паровима $P^{2,3}$ и $F^{2,4;2,3}$), али и довољном визуалном бојењу раствора ($A^{a2} + A^{a3}$)-паром, процес обезбојавања и процес враћања обојености рН-буферованих раствора је реверсиван, и спрехрохемијски назначен изозбестним тачкама (λ_I^{iso} и λ_{II}^{iso}). Оне, међутим, не корелирају хемијско генерисање појединих индивидуалности у сложеним интеракцијамз дуж разних смерова В-линије процеса како их у појединим ступњевима региструју UV- и VIS-спектри апсорпције. Неопходно је, дакле, да се интерпретирање изозбестних тачака врши уз помоћ схеме 7, која строже респектује и могући редослед узастопних хемијских процеса и равнотежа (углавном сагласно кинетици како је ближе дефинисана у радовима Н. Кuhn-а и сарадника).

Ми смо у нашој схеми чак намерно следовали претежно смер „*in vitro*“ процеса дуж В-линије, јер су нам га наши експерименти непосредније раз-

откривали, али нисмо сасвим изоставили наговештаје и за значајнији смер процеса „*in vivo*“ чија далекосежна комплексност неће још дуго моћи да одолева све даље усавршавању техници и методици савремених истраживања.

S U M M A R U

PHOTOCHEMICAL AND SPECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF THE TRANSFORMATION REACTIONS OF A MODEL COMPOUND FOR THE FLAVYLIUM CHROMOPHORIC SYSTEM

SLOBODAN M. RISTIĆ, JELISAVETA M. BARANAC, NIKOLA S. VUKELIĆ,
and DRAGIŠA Ć. SPIRIDONOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University,
P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

7,4'-Dihydroxyflavylium perchlorate was chosen as a model compound for the flavylium chromophoric system because of the importance of substituent positions in the molecule, which govern the general reactivity of the whole system. The reactivity reveals a particular transformational character and a specific spectrochemical behaviour of a delocalized π -electron system, when the experimental conditions approach the ones in the natural system of the basic flavylium salts (and anthocyanols). Photochemical changes in the model compound were followed by the spectroabsorptometric method in various media and a range of pH values in order to establish and define its stability and to gain a better insight to the possible transformation reactions under chosen conditions.

(Received 31 March 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Баранац, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет, Београд 1973
2. H. Kuhn, W. Sperling, F. C. Werner, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **70**, 530 (1966)
3. H. Grisebach, "Biosynthetic Patterns in Microorganisms and Higher Plants", John Wiley and Sons, New York, London, Sidney 1967
4. J. F. Miquel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1369 (1961)
5. J. F. Miquel, *Ibid.*, 1550 (1963)
6. S. M. Ristić, J. M. Baranac, *Proc. XIV Colloq. Spectrosc. Intern.*, Debrecen 1967, p. 1219
7. L. Jurd, *J. Org. Chem.* **28**, 987 (1963)
8. S. M. Ristić, J. M. Baranac, D. Ć. Spiridonović, *Proc. XVIII Colloq. Spectrosc. Intern.*, Firenze 1973, Vol. 1, p. 289
9. F. M. Dean, "Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds", Butterworths, London 1963

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE AlBr₃-ETHYLBENZENE-H₂O SYSTEM

MILENKO V. SUŠIĆ and SLAVKO V. MENTUS

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade
University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

(Received 15 March 1978)

The three-component system AlBr₃-ethylbenzene-H₂O was investigated by conductometric, cyclic voltammetric, chronopotentiometric and chronoamperometric methods. The mol fraction of AlBr₃ was varied from 0.40 to 0.47, and the weight percentage of water from 0.0 to 0.63. The specific electrical conductivity is not very sensitive to the change of the mol fraction of AlBr₃, but depends considerably on the water content, and exhibits a peak at 0.3—0.5 weight % H₂O. The results of cyclic voltammetry and chronoamperometry show a decrease in efficiency of electrolytic aluminium deposition with increasing water content. The results of chronopotentiometry indicate an increase in electrolysis current efficiency with increasing current strength at a constant water content.

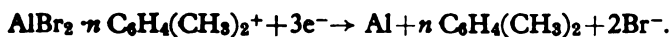
The electrochemical plating of metals with aluminium has since a long time attracted the attention of investigators, because of the chemical resistance of aluminium and the possibility of its anodizing and dyeing. The first work on aluminium deposition from the molten AlCl₃—NaCl system is due to Bunsen¹. Peacock² used molten aluminium fluoride and alkali metals, while Chittum³ employed a bath of the composition AlCl₃—LiCl.

The first papers on aluminium deposition from a solution of AlBr₃ in ethyl bromide were published by Patton⁴ on the basis of Plotnikov's⁵ works showing that some solutions of AlBr₃ in organic solvents conduct electric current. Aluminium deposition from a solution of aluminium halide in acetonitrile is patented⁶. Wier and Hurley⁷ patented a bath containing AlCl₃ dissolved in quaternary ammonium salts and ethylpyridinium bromide. Couch and Brenner⁸ investigated a large number of organic solvents of aluminium halides. They proposed a bath of a solution of AlCl₃ and metal hydrides (Li, Al) in ethyl ether. Capuano and Davenport investigated and recommended a bath of ethylbenzene-xylene-AlBr₃ for a high quality plating of other metals with aluminium⁹.

Brown and Wallace¹⁰ have shown on the basis of measurements of vapour pressure that in solutions of AlBr₃ in aromatic hydrocarbons there are compounds of the type Al₂Br₆ · nArH, where ArH denotes the aromatic hydrocarbon. They have explained the conductivity of such solutions by electrolytic dissociation of the form:



Simanavicius and Levinskiene¹¹ assume that the electrolytical aluminium deposition from an solution of AlBr₃ in xylene proceeds according to the equation:



Solutions of aluminium halides in organic solvents are unstable in air, because they intensely absorb atmospheric moisture and undergo hydrolytic decomposition with precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$. It seems that small amounts of water do not interfere much with aluminium deposition¹⁰.

In the present work the effect of moisture on the AlBr_3 -ethylbenzene system was investigated from the point of view of the electric conductivity and efficiency of the current of electrolytic aluminium deposition, at mol ratios of AlBr_3 in ethylbenzene from the range of total miscibility under the conditions of room temperature, *i. e.* $X_{\text{AlBr}_3} = 0.40, 0.44, \text{ and } 0.47$.

EXPERIMENTAL

Because of the pronounced hygroscopicity of aluminium bromide in a solution of this salt in ethylbenzene, the synthesis of the solution was carried out without contact with air, and for the purposes of further experiments water was added in known amounts.

For the synthesis use was made of analytical grade aluminium a measured quantity of which was placed in a 0.5-liter flask to which analytical grade bromine, dried several days over concentrated sulphuric acid, was added by means of a dropping funnel. The excess of bromine was removed with an argon stream dried by means of zeolite prior to introduction into the flask. Thereupon a measured quantity of ethylbenzene was added to the flask in order that it may form a solution of a definite molar ratio with the synthesized aluminium bromide. The ethylbenzene was previously dried several days over P_2O_5 . Thereupon the dropping funnel was removed and the opening was closed with a rubber stopper with thin walls through which water could be introduced by means of a microsyringe.

Through the flask wall three platinum wires — electrodes were sealed of which one was welded to a plate of a surface area about hundred times larger than that of the remaining two electrodes. Thus the prepared solution was at the same time in a system for electrochemical investigations.

Measurements of conductivity were made with a RCL Wayne-Kerr bridge B 224 between two electrodes of a small surface area the constant of which (of the order of 1 cm^{-1}) was determined on the basis of conductivity of aqueous KCl solution.

Cyclic voltammetric, chronopotentiometric and chronoamperometric measurements were made with a PAR 170 electrochemical system in a three-electrode connection to the three platinum electrodes, the electrodes of the smaller surface area serving as the working and reference electrodes, while the electrode of the large surface area was the auxiliary electrode.

RESULTS

Figure 1 shows that the mol fraction of AlBr_3 in ethylbenzene in the range 0.40—0.47 (within the range of total miscibility) does not effect considerably the conductivity of the system nor the conductometric behaviour of the mixture as water is added to it. At all the three observed mol ratios the addition of water causes an equal increase in conductivity by about 200% at water content within the range 0.3—0.5 weight per cent, whereas a further addition of water causes a sudden fall of conductivity. In the figure a certain spread of the position of the conductivity peak is seen, which indicates a statistical character of reactions induced by water in the system.

Figure 2 shows cyclic voltammograms for mol fractions of AlBr_3 in ethylbenzene of 0.40, 0.44 and 0.47 without addition of water. It is seen that the processes on the electrodes are in all the cases similar, that there is an anodic peak of aluminium, and that there is no cathodic peak, from which it follows that at positive potentials a gas is evolved which is not adsorbed on the electrode.

In Fig. 3 it is seen that the increasing water content causes a shift of the aluminium dissolution peak to negative potentials, a decrease in efficiency of the current of aluminium deposition, and the occurrence of a cathodic peak. The shown cyclic voltammograms refer to a system with a mol fraction of AlBr₃ of 0.44, but the changes induced by the increase of water content are similar also for other mol fractions.

A distinct decrease in efficiency of the current of aluminium deposition at different weight percentages of water with respect to the system containing no water is seen from the decrease in area of anodic region in chronoamperograms.

The increase of water content quantitatively almost does not affect the mechanism of electrode processes, which is seen from the graph $I\tau^{1/2}=f(I)$ for three different water contents, shown in Fig. 4.

DISCUSSION

The specific conductivity of the order of magnitude of 10^{-3} ohm⁻¹ cm⁻¹ of the solution of aluminium bromide in ethylbenzene indicates a small degree of dissociation of AlBr₃ · *n* ArH¹¹. If we adopt the way of water reaction with the same solution, proposed by Capuano and Davenport⁹ according to the equation



then the increase in conductivity with addition of water up to 0.3 weight per cent may be explained by an increase in the number of ions taking part in the current transport. However, the rapid decrease of conductivity and its subsequent almost constant maintenance at about 1×10^{-3} ohm⁻¹ cm⁻¹ with increasing water content and above mol fraction of 0.1 require a somewhat more detailed analysis. Visual observation of the solution during water addition indicates an increase in nonhomogeneity; namely, at the walls of the flask with the solution there are flakes of a new phase, which is perhaps in colloidal form at very small water contents, but the precipitate becomes more and more pronounced as the water content increases.

The most likely explanation of the conductometric properties of the investigated solutions is based on the low solubility of the hydroxybromide — ethylbenzene complex in the basic complex of ethylbenzene with aluminium bromide and that the solution with the maximum conductivity represents a metastable state of supersaturation of the basic solution with the complex of ethylbenzene with aluminium hydrobromide and dissociated hydrogen bromide. The deposition of the complex of aluminium hydrobromide as a new phase probably causes also a decrease in the degree of dissociation of HBr in the basic solution and its leaving of the system in the form of a gas, because with addition of water amounts above 0.6 weight per cent one may see the evolution of gas bubbles, with increasing amount of precipitate. Furthermore, the almost constant value of conductivity with water addition is understandable, since water addition causes an increase in products which as new phases leave the basic solution.

The change of concentration of aluminium bromide in ethylbenzene does not affect considerably the electric conductivity nor the cyclic voltammograms of non-aqueous solutions (Figs. 1 and 2). Cyclic voltammetric investigations show that aluminium can be deposited from the solution and dissolved on a platinum

electrode. The I - E curve for the processes of aluminium deposition and dissolution (Fig. 2) is almost a straight line, from which it follows that the rate of the electrode process is determined by the rate of electron transfer and that no concentration

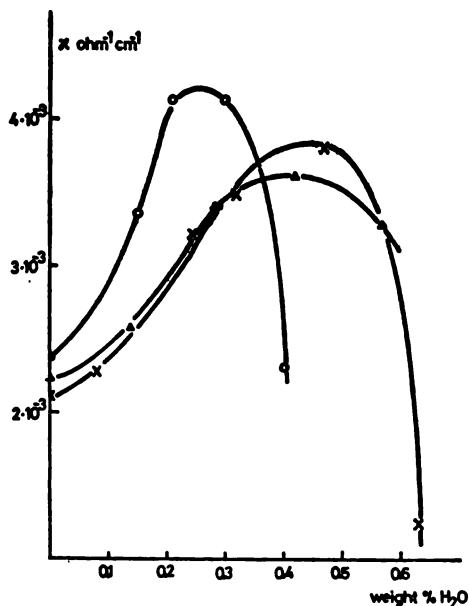


Fig. 1. Specific electric conductivity of the system AlBr_3 -ethylbenzene in relation to the weight percentage of added water at room temperature. Mol fractions of AlBr_3 : 0.40 (x), 0.44 (o) and 0.47 (Δ).

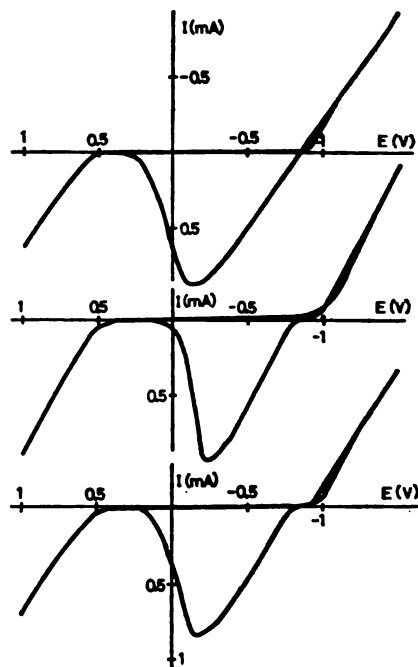


Fig. 2. Cyclic voltammograms of non-aqueous systems AlBr_3 -ethylbenzene at a polarization rate of 50 mV/s at a temperature of 295 K for the following mol fractions of AlBr_3 (downward): 0.40, 0.44 and 0.47.

TABLE I

Efficiency of the current of aluminium deposition from a solution of aluminium bromide with a mol fraction of 0.44 in ethylbenzene in relation to the weight percentage of water in the system.

Weight % H_2O	0.00	0.15	0.22	0.30	0.40
Current efficiency (%)	78	73	59	41	22

polarization occurs. For such a case a linearized form of the Butler-Volmer equation for small polarizations is valid:

$$I_K = \frac{nF\varphi}{RT} \cdot I_0$$

where φ is defined by the equation $E = \varphi_r + \varphi$, I being zero for φ_r .

For the cathodic part of the I - E curve for aluminium deposition in Fig. 2 at a mol fraction of AlBr₃ in ethylbenzene of 0.40 the slope $\Delta I_K/\Delta\varphi$ is

$$\frac{\Delta I_K}{\Delta\varphi} = 1.39 \times 10^{-3}$$

hence, knowing that $n=3$, for 295 K we find that the density of the current of electron transfer at a potential $\gamma = -0.84$ V is

$$I_0 = 4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2.$$

Since the slope of the E - I curve is the same also for the anodic process of aluminium dissolution the same calculation is valid also for anodic current.

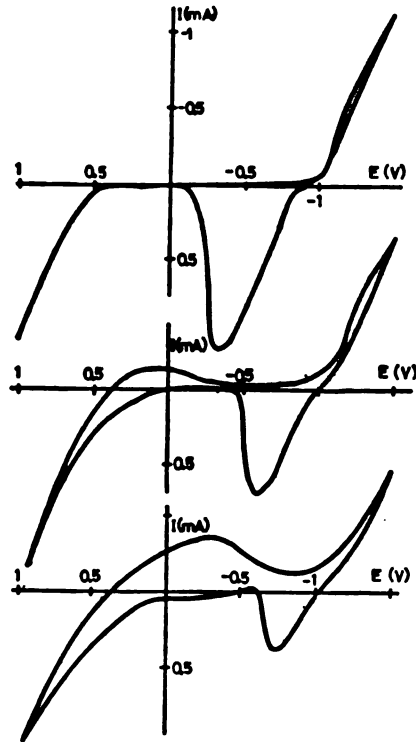


Fig. 3. Cyclic voltammograms of a system AlBr₃-ethylbenzene with a mol fraction of AlBr₃ of 0.44 at a temperature of 295 K at a polarization rate of 50 mV/s, with the following amounts of added water (downward): 0.15, 0.30 and 0.40 weight percentages.

The presence of water has an effect on the shape of the cyclic voltammogram and the current efficiency of aluminium deposition. Figure 5 shows the effect of increasing moisture concentration on the shape of the cyclic voltammogram of a system consisting of 0.44 mol fraction of AlBr₃ in ethylbenzene and of variable amounts of water. It is seen that an increase in water content in the region of increasing specific conductivity causes a shift of anodic peaks to negative potentials and a decrease in the area of the anodic peak with respect to the area bounded by cathodic current and the E -axis. On the basis of polarization rate the E -axis may be replaced by a time (t)-axis, and from the I - t curves it may be calculated how many coulombs are spent in the anodic and cathodic processes. The result

of this calculation, as the ratio of the amount of the current of cathodic process to that of anodic process, *i. e.* the current efficiency of aluminium deposition in relation to water content, for a mol fraction of AlBr_3 of 0.44 is presented in Table I. In this calculation it is assumed that the cause of the decrease in efficiency is the separation of gaseous hydrogen in parallel to aluminium, hydrogen leaving the system without taking part in anodic process. The Table I shows that the efficiency rapidly tends to zero and equals zero as the moisture content increases (as estimated) above 0.5 weight per cent, *i. e.* when the specific conductivity falls to a value almost independent of a further increase in water content, $\approx 1 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The electrolysis of the system then reduces to the electrolysis of hydrogen bromide. The presence of water made it possible to produce oxidation products at positive potentials which in reduction give a cathodic peak (Fig 3), which is absent in non-aqueous solutions.

The electrode reactions of aluminium occur with the transfer of three electrons and they are to be expected to occur stepwise. The exchange current I_0 shows that under these experimental conditions the electrode process is rather fast. However, for a detailed analysis of the electrode processes, for example for the determination of the rate constant of the slowest step and other parameters, additional data are lacking. A Tafel analysis at higher potentials indicates low values of the transfer coefficients α and α' , which requires a further analysis.

Chronoamperograms confirm the results of cyclic voltammetric measurements. The cathodic part of the curve in the nonaqueous system practically does not fall with time, whereas in the humid system a decrease in current is noticed. This shows that in the humid system beside aluminium deposition from the supporting electrolyte, there is separation of products whose concentration decreases with time. It is also seen that the humid system has a smaller ratio of the area of the anodic part of chronoamperogram to that of the cathodic part, *i. e.* that the efficiency of aluminium deposition is here lowered relative to the dry system.

An analysis of the chronopotentiogram shows that the product $I\tau^{1/2}$ increases with increasing current up to about $I=10 \mu\text{A}$ and then tends to a constant value (Fig. 4).

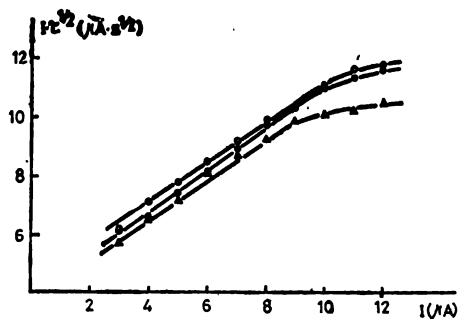


Fig. 4. Dependence of $I\tau^{1/2}$ on current strength for a solution with a mol fraction of AlBr_3 of 0.47 in ethylbenzene without water (o) and with addition of 0.14 weight % H_2O (●) and 0.28 weight % H_2O (Δ)

Assuming that in Sand's equation

$$I\tau^{1/2} = \frac{1}{2} n F D^{1/2} A C_{\text{ox}}$$

(where A is the surface area of the working electrode, D is the diffusion coefficient of the electroactive species in the solution, and C_{ox} is its concentration) C_{ox} can

be replaced by the amount of electricity spent for aluminium deposition in the cathodic process, $Q = I t$, as a proportional quantity, it follows that the ratio $\tau^{1/2}/t$ should be constant.

Table II shows that this ratio is constant for heavier currents from the investigated range of strengths. This may be explained by the variation of current

TABLE II

Transition times and the ratios of transition time to electrolysis time for a solution with 0.47 mol fraction of AlBr₃ in ethylbenzene for different amounts of water in the system.

I (μ A)	0.00 wt. % H ₂ O		0.14 wt. % H ₂ O		0.28 wt. % H ₂ O	
	τ (s)	$\tau^{1/2}/t$	τ (s)	$\tau^{1/2}/t$	τ (s)	$\tau^{1/2}/t$
12	0.94	0.66	0.93	0.69	0.71	0.65
11	1.10	0.64	1.06	0.70	0.87	0.60
10	1.22	0.69	1.26	0.69	0.98	0.58
9	1.30	0.65	1.34	0.70	1.22	0.61
8	1.56	0.71	1.54	0.73	1.34	0.62
7	1.77	0.95	1.65	0.79	1.62	0.72
6	2.05	0.88	1.85	0.90	1.85	0.76
5	2.44	0.92	2.20	0.92	2.05	0.84
4	3.15	1.10	2.72	1.00	2.64	0.92
3	4.09	1.50	4.21	1.36	3.54	1.09

efficiency with current strength. Namely, the fraction of current consumed for by-processes which accompany aluminium deposition, decreases with increasing current strength. Therefore the product $I \tau^{1/2}$ and the ratio $\tau^{1/2}/t$ tend to a constant value with increasing current strength.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ СИСТЕМА AlBr₃-ЕТИЛБЕНЗОЛ-H₂O

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ и СЛАВКО В. МЕНТУС

*Истийауиј за физичку хемиију Природно-математичкој факултету,
у. бр. 550, 11001 Београд*

Испитан је трокомпонентни систем AlBr₃-етилбензол-H₂O методом кондуктометрије, цикличне волтаметрије, хронопотенциометрије и хроноамперметрије. Молски удео AlBr₃ вариран је од 0,40 до 0,47 а тежински проценат воде од 0,0 до 0,63. Специфична електрична проводљивост није много осетљива на промену молског удела AlBr₃, али знатно зависи од садржаја воде, и показује максимум при 0,3—0,5 тежинских процената воде. Резултати цикличне волтаметрије и хроноамперметрије указују на опадање искоришћења струје електrolитичког издвајања алуминијума при порасту садржаја воде. Резултати хронопотенциометрије указују на пораст искоришћења струје са порастом јачине струје при константном садржају воде.

(Примљено 15. марта 1978)

REFERENCES

1. R. Bunsen, *Pogg. Ann.*, **97**, 648 (1854)
2. S. Peacock, *U. S. Pat.* 1,488,553, April 1, 1924
3. J. F. Chittum, *U. S. Pat.* 1,927,722, Sept. 19, 1933
4. H. E. Patton, *Trans. Electrochem. Soc.*, **6**, 9 (1904)
5. M. Konovalov, V. A. Plotnikov, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshch.*, **31**, 1020 (1899)
B. A. Izbekov, V. A. Plotnikov, *Z. anorg. Chem.*, **71**, 328 (1911)
V. A. Plotnikov, S. I. Yakubson, *Zh. Obshch. Khim. USSR*, **5**, 1337 (1935)
6. E. L. Lalbin, *British Pat.* 106,400 Sept. 23. 1916
7. F. H. Hurley, *U. S. Pat.* 2,446,331 Aug. 3, 1948
F. H. Hurley and T. P. Wier, *U. S. Pat.* 2,446,349 Aug. 3, 1948
T. P. Wier, *U. S. Pat.* 2,446,350 Aug. 3, 1948
F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 207 (1951)
8. D. E. Couch, A. Brenner, *Ibid.*, **29**, 234 (1952)
9. G. A. Capuano, W. G. Davenport, *Ibid.*, **118**, 1688 (1971)
10. H. C. Brown, W. J. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6265 (1953); *Ibid.*, **75**, 6268 (1953)
11. L. Simanavicius, A. Levinskiene, *Khim. Khim. Tekhnol.*, **7**, 143 (1965); *Elektrokimiya*, **2**, 353 (1966); *Izv. Akad. nauk. Latv. SSR*, **B4**, 39 (1966)

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SOLID IONIC CONDUCTORS BASED ON ZEOLITES

MILENKO V. ŠUŠIĆ, NADEŽDA A. PETRANOVIĆ and DRAGICA M. MINIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade
University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

(Received 3 May 1978)

The electrochemical behaviour of halide inclusion zeolite complexes of the types $\text{Na}_{12}\text{A}\cdot 4\text{NaCl}$, $\text{Na}_{12}\text{A}\cdot 4\text{NaBr}$ and $\text{Na}_{12}\text{A}\cdot 3\text{NaI}$ was investigated. The activation energies for electric conduction were determined to be 0.62, 0.70 and 0.85 eV respectively. Chronoamperometric and cyclic voltammetric investigations and investigations of reverse polarization potential decay in an open circuit over the temperature range up to 420 °C and voltage range up to 6 V have shown that these systems behave as solid electrolytes. The electrode processes are considered and the kinetic parameters of the cathodic process are determined.

Synthetic zeolites are known to be ionic conductors of a rather high resistance^{1,2}. However, published data on the electrochemical properties of ordinary synthetic zeolites and of their inclusion complexes are very scarce^{3,4}. A number of authors, however, have given a contribution⁵ on solid ionic conductors in general, on their electrochemical properties and on electrochemical methods of investigation. In our laboratory we have prepared inclusion halide and nitrate complexes of synthetic zeolites and made a number of electrochemical investigations in order to gain knowledge of these systems as solid ionic conductors, expecting that also the mechanism of charge transport and the effect of inclusion molecules on the electrochemical properties of the zeolites will be elucidated. From our former results^{6,7} a qualitative picture of the cathodic and anodic processes of electrolytic zeolite decomposition is obtained. According to these results the counter ion is reduced on the cathode, while the electrolyte is decomposed on the anode, whereby an anodic oxide layer is produced on the platinum electrode, or the anode is decomposed if it is made of an electroactive metal such as silver. Since these processes are reversible, in cyclic voltammetry cathodic and anodic current peaks are obtained, depending on the nature of the electrodes. We are going to present here some quantitative results on the behaviour of halogen inclusion complexes of zeolites of type A.

EXPERIMENTAL

The inclusion complexes $\text{Na}_{12}\text{A}\cdot 4\text{NaCl}$, $\text{Na}_{12}\text{A}\cdot 4\text{NaBr}$ and $\text{Na}_{12}\text{A}\cdot 3\text{NaI}$ were prepared by equilibrating a synthetic zeolite 4A with molten alkali halides and nitrates⁸ (A is the aluminosilicate residue of the zeolite). This polycrystalline powder was pressed into round pellets under a pressure of 2.5 t. These pellets were further investigated conductometrically, chronoamperometrically and by cyclic voltammetry. Also the reverse polarization potential decay was observed under the conditions of open circuit after a polarization at a constant potential. The pellets were placed between two electrodes of silver (or platinum) sheet. The counter electrode has a surface area larger than 0.5 cm², whereas the working electrode had a surface area of 0.05

cm². The pellet-electrode system was tightly fixed into a metal frame from which it was insulated by glass or mica. This frame could be placed in a glass tube with mounted electric contacts, a thermocouple and vacuum connections. The tube with the sample was placed in an electric furnace programmed up to 1000 °C. Prior to measurements the samples could be degassed under a lowered pressure and at a higher temperature. Our samples were not previously degassed. Measurements were made with two electrodes by means of a Beckman Electroscan 30 electrochemical system.

RESULTS

Representing chronoamperogram peaks (*i. e.* for $t=0$) as a function of potentials up to 5 V at different temperatures, polarization curves are obtained from the slopes of which, extrapolated to low potentials, the resistance is obtained according to the Ohm law. The specific resistance ρ was determined in this way. At a temperature of 441° the specific resistance is 2×10^4 , 7.58×10^3 and 1×10^4 ohm for chloride, bromide and iodide respectively; as the temperature decreases it increases with a slope $\Delta \log \rho / \Delta (1/T)$ of 3.17, 3.54 and 4.33 respectively. From these slopes the activation energies for conduction were determined to be 14.47, 16.17 and 19.79 kcal/mol or 0.62, 0.70 and 0.85 eV for chloride, bromide and iodide respectively.

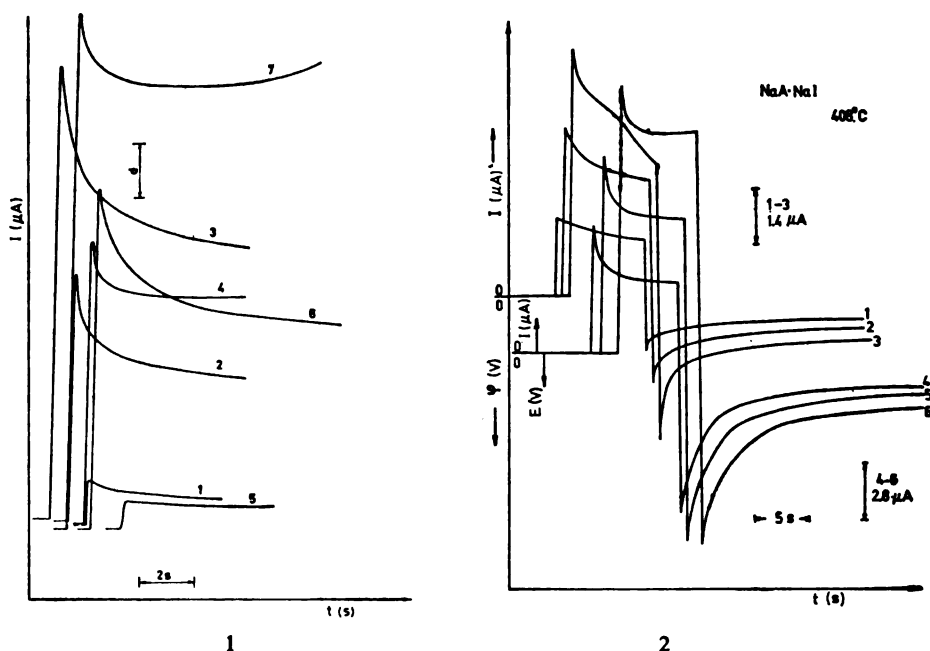


Fig. 1. Chronoamperograms of NaA·NaCl at 218°: for curves 1 (0.40), 2 (1.40), 3 (1.90), $d=0.07 \mu\text{A}$; for curve 4 (3.90), $d=0.14 \mu\text{A}$. At 420°: for curves 5 (0.15), 6 (3.15) and 7 (4.65) $d=7 \mu\text{A}$. The numbers in the parentheses mean the polarization potential in volts.

Fig. 2. Chronoamperograms and decay curves for NaA·NaI at 408°, for curves 1 (0.35), 2 (0.85) and 3 (1.35) $d=1.4 \mu\text{A}$, or $0.14 \mu\text{A}$; for curves 4 (1.85), 5 (2.85) and 6 (3.85) $d=2.8 \mu\text{A}$ or 0.28 V. The numbers in the parentheses mean the polarization potential in volts.

All the observed forms of zeolite show characteristic chronoamperometric curves and potential decay curves after interruption of polarization current circuit at a constant potential. Figure 1 shows several characteristic chronoamperometric curves for the chloride complex at 218° and 420°, while Fig. 2 shows several chronoamperogram curves continued by decay curves for iodide inclusion complexes.

Cyclic voltammetric investigations in the temperature range up to 450° give cyclic voltammograms with peaks or without peaks, depending on the polarization potential range, the nature of the electrodes and temperature. Figure 3 shows cyclic voltammograms for the iodide inclusion complex.

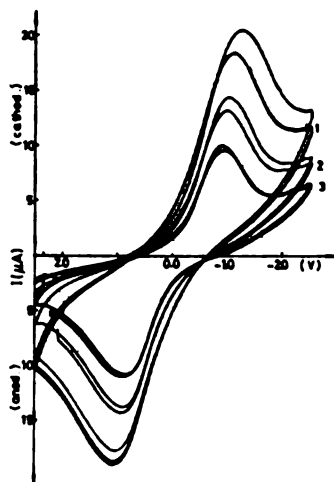


Fig. 3. Cyclic voltammograms of NaA · Na I at 380°; 3 Pt electrodes, sweep rates (1) 500, (2) 200 and (3) 100 mV, s.

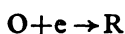
DISCUSSION

From a general analysis of the presented results it follows that the process of inclusion of molecules into zeolite cages changes the electrochemical properties of the zeolite only quantitatively. The observation of the effect of temperature on the resistance of halide inclusion complexes shows that they behave qualitatively in the same manner. As the temperature increases starting from room temperature, the resistance increases until the temperature reaches about 170° and then decreases rectilinearly, whence the activation energies were determined. The increase of resistance with increasing temperature in the range below 170° was explained in these nondegassed samples by a small content of moisture which, although its amount is small, considerably affects the activation of charge carriers⁹. As the temperature increases both the moisture content and the number of ions activated by moisture decrease, while the number of ions activated by temperature increases. Finally the number of ions (current carriers) activated by the temperature predominates, hence the resistance decreases with increasing temperature.

A qualitative consideration of chronoamperograms, the shape of which depends on potential and temperature, shows that all the inclusion zeolite complexes behave similarly, viz. as electrolytes. The assumed model of these solid electrolytes is that they are solid electrolytical systems in which the zeolite aluminosilicate framework (which is at the same time an immobile anion) is a "solvent", while

Na⁺ counter ions and molecules of the included salt are "dissolved" substances. Charge carriers are assumed to be in the first place Na⁺ counter ions and Na⁺ ions from the included salt. We have considered the participation of halogen ions in current transport to be insignificant, since pure alkali halides in these temperature ranges are almost only cationic conductors. For such a model of electrolyte the change in current with time at a constant potential is defined by the rate of transport of charge carriers and by the rate of the process at the electrode.

The number of current carriers and their velocity depend only on the temperature and potential. The process at the cathode is



in which sodium is deposited on the electrode (Ag) where it may react with the electrolyte and most likely with oxygen from air, since sodium is very reactive.

It is certain that the process can not be expected to be reversible. At the Ag anode the oxidation $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ proceeds and the conversion of the zeolite into Ag form, whereby also Na⁺ from the included salt may be replaced by Ag⁺ and Ag halide may be formed. The shape of *I-t* curves for given polarization potential and temperature depends on the diffusion rate, the rate of the electrode process and chemical changes on the electrode surface. A qualitative consideration of a number of chronoamperograms, of which only a few are given in Figs. 1 and 2, shows that at lower temperatures and lower potentials through electrolyte there is only a potential drop at the electrode-electrolyte interface, *i. e.* the current decreases slightly with time, which indicates that the slowness of the reaction at the electrodes is predominant in the process of current transport. As the potential increases so does the rate of the processes at the electrodes, which leads to a greater effect of ion diffusion on the over-all process. We assume that such a behaviour follows from the high mobility of counter ions in the presence of moisture, which is the case at lower temperatures. Then at low potentials and small currents the rate of the electrode process is smaller than the diffusion rate so that current slightly decreases with time. At higher potentials the rate of the electrode process increases, and with time the layer adjacent to the electrode is depleted of electroactive species, so that with increasing polarization time the diffusion rate takes over the control of the rate of the over-all process.

As the temperature increases so does the rate of the electrode process and of diffusion as well as the number of active current carriers. Therefore at higher temperatures the rate of mass (ion) transport may be considerably higher than the rate of the process at the electrodes, hence then through the electrolyte there is again only a potential drop at the electrode-electrolyte interface. At some temperatures and potentials some irregularities are seen on chronoamperograms (Fig. 1, curve 7; fig. 2, curves 3 and 6) which may be explained by chemical changes on the electrode or in the layer adjacent to the electrode.

In such cases, where the effects of the rate of mass transport and of the rate of the process at the electrode change, from the boundary conditions of the observation of the processes the following two expressions for the *I-t* relation follow:

$$I = n\vec{F}kCS \left[1 - \frac{2(\vec{k} + \overleftarrow{k})}{(\pi D)^{1/2}} \cdot t^{1/2} \right] \quad (1)$$

for a short polarization time, and

$$I = \frac{nFSkD^{1/2}C}{\pi^{1/2}(\bar{k} + \bar{k})} \cdot t^{-1/2} \quad (2)$$

for a longer polarization time, where \bar{k} and \bar{k} are the rates of the electrode process in the direction of reduction and oxidation respectively, C is the concentration of electroactive charge carriers the diffusion coefficient of which is D , and S is the electrode surface area. The first expression is valid for that short time in which the rate of the electrode process is smaller than the diffusion rate, while the second expression shows the $I-t$ relation in the case of a significant role of the values of rates \bar{k} and \bar{k} ; for $\bar{k} \gg \bar{k}$ the second expression becomes a complete Cottrell equation.

Our analysis of chronoamperograms from the point of view of these relations indicates a complexity of the process. Namely, an analysis according to equation (2) does not give a straight line which starts from the coordinate origin, and the relation of $\log i$ vs. $\log t$ does not give a slope of -0.5 , which indicates that the processes in the electrolyte and at the electrodes occur at potentials without concentration polarization. However, it seems that the process for a short time is best represented by equation (1). Plotting of I against $t^{1/2}$ gives a curve which for a short time can be extrapolated by a straight line with a corresponding slope and intercept. Figure 4 shows these curves for the three complexes for several

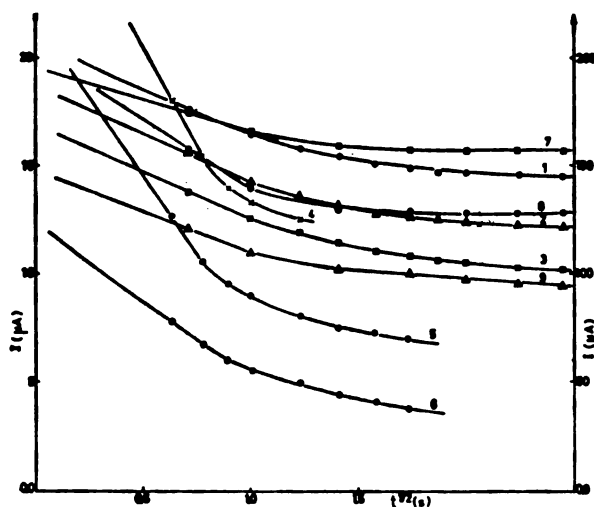


Fig. 4. $I-t^{1/2}$ relations. Curves 1 (4.65), 2 (4.15) and 3 (3.65) for $\text{NaA} \cdot \text{NaCl}$ at 350° . Curves 4 (3.0), 5 (2.5) and 6 (1.5) for $\text{NaA} \cdot \text{NaBr}$ at 308° . Curves 7 (4.0), 8 (3.5) and 9 (3.0) for $\text{NaA} \cdot \text{NaI}$ at 408° , the right-hand ordinate. The numbers in the parentheses mean the polarization potential in volts.

potentials at constant temperatures. According to relation (1), \bar{k} may be determined from the intercept if the concentration C and n are known. In this case $n=1$, and for C we take the total concentration of Na^+ counter ions in mmol/liter in a sample

according to a chemical analysis. Values of 14.05×10^3 , 9.69×10^3 and 11.80×10^3 were found for the chloride, bromide and iodide complexes respectively.

The kinetic parameters of the cathodic deposition $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$ from chronoamperograms were determined in two ways. The first way consisted in finding the intercept $B = nFSC\bar{k}$ according to equation (1) for each chronoamperogram for a definite potential at a definite temperature. From these values the constants k were determined for each temperature and potential and plotted as $\log k$ versus potential φ (Figs. 5 and 6), whence the constant k^0 at the equilibrium potential,

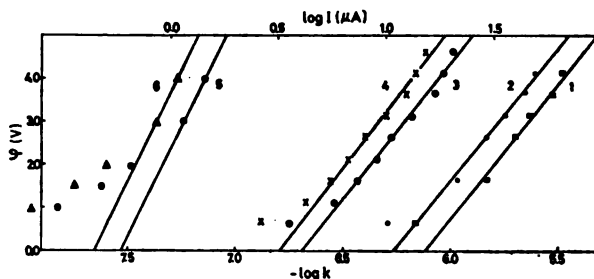


Fig. 5. Dependence of $\log k$ (2, 4 and 6) and of $\log I$ (1, 3 and 5) on potential for $\text{NaA} \cdot \text{NaCl}$ at 420° , 350° and 218° respectively.

which is equal to zero against the Pt electrode, is obtained by extrapolation to $\varphi = \varphi_r = 0$. Since the working electrode is fairly small relative to the counter electrode and since the current density is also small, we assume that the counter electrode is not polarized, so that the given potential is equal to the working potential. Hence

$$\vec{i}_k = \overleftarrow{i}_a = I_0.$$

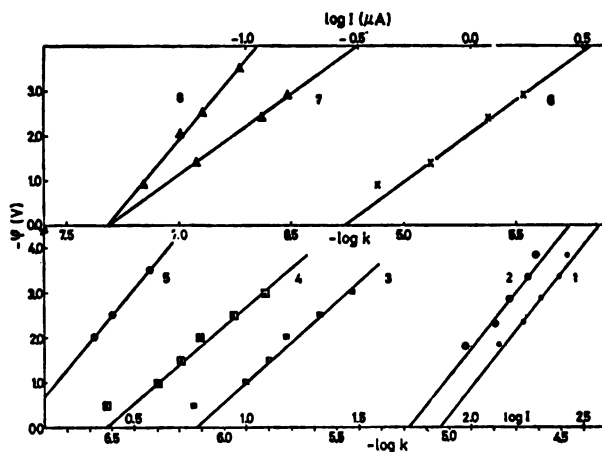


Fig. 6. Dependence of $\log k$ (1, 7) and of $\log I$ (2, 6) on potential for $\text{NaA} \cdot \text{NaI}$ at 408° and 242° respectively; dependence of $\log k$ (4, 8) and of $\log I$ (3, 5) on potential for $\text{NaA} \cdot \text{NaBr}$ at 308° and 155° respectively.

The second way was that all extrapolated values of current for $t=0$, *i. e.* intercepts were Tafel represented as η , *i. e.* φ versus $\log I$, from which the kinetic

parameters were determined. In this manner (Figs. 5 and 6) the values of I_0 , a , b and αn were determined according to the Tafel equation (for high potentials). From the relation

$$I_0 = nFCk \exp(\alpha - n\varphi F/RT) \quad (3)$$

for $\varphi = \varphi_r = 0$ it follows that $k = k^0 = I_0/nFC$, where I_0 is in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and C is in mmol/liter . The results obtained in this way for all the three inclusion complexes are shown in Table I.

TABLE I
Kinetic parameters of the cathodic process of decomposition
of halide inclusion zeolite complexes

Sample	$C, \text{mmol/l}$ $\times 10^{-3}$	$^{\circ}\text{C}$	$k^0, \text{cm s}^{-1}$ $\times 10^8$	$I_0, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$k^0, \text{cm s}^{-1}$ $\times 10^8$	a	b	n
$\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 4\text{NaCl}$	14.05	420	21.5	320.0	22.3	28.12	6.25	0.02
		350	6.4	81.4	6.0	33.68	6.25	0.02
		218	0.88	11.8	0.87	63.86	10.25	0.01
$\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 4\text{NaBr}$	9.69	308	12.7	118.0	12.6	23.70	4.54	0.03
		155	2.02	19.0	2.04	36.80	6.12	0.01
		408	91.2	1050.0	92.2	26.75	6.26	0.02
$\text{Na}_{12}\text{A} \cdot 3\text{NaI}$	11.80	242	0.49	5.5	0.49	22.41	3.39	0.03

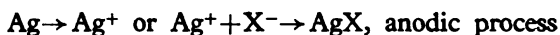
* From the intercept according to equation (1)

** From I_0 according to equation (3)

Cyclic voltamograms with a Pt working electrode (Fig. 3) show a cathodic and an anodic peak only if the counter electrode is made of platinum. If an Ag counter electrode is used, the cathodic peak disappears. Since also from earlier experiments⁶ we know that at a pure Pt electrode to the cathodic process there corresponds the reduction $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$ and to the anodic process the decomposition of zeolite structure with the formation of an oxide layer on the Pt, we assume that similar processes occur also in these halide inclusion complexes. The cathodic peak corresponds to the reduction of the anodically produced oxide layer and platinum halide, whereas the anodic peak corresponds to the oxidation of the cathodically deposited sodium, most likely in the form of oxide, *i. e.* to the return of sodium ions into the zeolite. However, the disappearance of the cathodic peak, *i. e.* its overlapping by a heavy current of sodium deposition, in the case of Ag counter electrode shows a blocking behaviour of the Pt counter electrode as anode. The use of an Ag counter electrode in chronoamperometric measurements rules out this effect, hence it is seen that in the cathodic process the reaction of electron transfer is the slowest step, due to which the current in chronoamperograms decreases slightly with polarization time, which makes it possible to determine more accurately the rate constants, k^0 , of this process.

Consideration of Table I shows that the rate constants k^0 and exchange currents I_0 increase with increasing temperature in all the samples. However, it is also seen that these quantities increase in the order of chloride, bromide and iodide complexes.

Some irregularities in chronoamperogram curves show that at the cathode there occur definite chemical processes, formation of compounds, change in electrode surface etc., which is really to be expected if it is assumed that the following processes occur at the Ag electrode:



and *vice versa*.

The deposition of sodium or Na_2O on the cathode (or in the cathodic layer), the conversion of Ag into Ag^+ forming the AgA zeolite in the anodic layer, and the polarization of ions in a definite direction produce a galvanic element and a capacitor the electromotive force of which and the capacity of the double electric layer depend on the degree of these changes. The decrease of this electromotive force (decay curve) means a spontaneous discharge of this galvanic element and capacitor. The decay curves show that these changes occur in two steps, depending on potential and polarization time, *i. e.* on the shape and energy position of accumulated depolarizators in the layer adjacent to the electrode.

Acknowledgement. — This work is part of a research program of the Serbian Academy of Sciences and Arts coordinated by Professor P. Savić, the chairman of the Academy, to whom the authors are indebted for his advice and support of the present work.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПОНАШАЊЕ ЧВРСТИХ ЈОНСКИХ ПРОВОДНИКА НА БАЗИ ЗЕОЛИТА

МИЛЕНКО В. ШУШИЋ, НАДЕЖДА, А. ПЕТРАНОВИЋ и ДРАГИЦА М. МИНИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичкој факултету,
Сигуменски шрћ 16, 11000 Београд*

Испитивано је електрохемијско понашање халогених инклузионих комплекса золи Na_{12}A , 4NaCl , Na_{12}A , 4NaBr и Na_{12}A , 3NaJ . Хроноамперометријско и цикличновольтметријско испитивање, као и релаксација супротног напона поларизације при отвореном колу струје, у области температуре до 420° и напона до 6 V , показали су да се ови системи понашају као чврсти електролити. Разматрана је природа процеса на електродама. Катодни процес је депозиција натријума на електроди, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$, који затим прати хемијски процес формирања оксида обзиром да се процес дешава у отвореној атмосфери. У цикличновольтметријским мерењима овој електродној реакцији претходи редукција анодно награђеног оксидног слоја на платини, услед разлагања золи, и редукција платина-халогенида. Из хроноамперометријских мерења одређени су кинетички параметри катодног процеса и дати у табели I. У случају Ag радне електроде катодни процес је исти, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$, док у анодном процесу имамо разлагање Ag електроде, $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ и као последицу тога формирање AgA облика золи у приелектродном слоју.

(Примљено 3. маја 1978)

REFERENCES

1. D. C. Freeman, D. N. Stamires, *J. Phys. Chem.*, **35**, 799 (1961)
2. F. J. Jansen, R. A. Schoonheydt, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **69**, 1388 (1973)
3. M. Šušić, N. Petranović, D. Minić, *26 th I. S. E. Meeting, Baden near Vienna, 1975, Abstract* p. 92
4. M. Šušić, S. Macura, N. Petranović, D. Vučelić, *Ibid.*, *Abstract* p. 86
5. "Physics of Electrolytes", Vols. 1 and 2, Ed. by J. Hladik, Academic Press, London, New York 1972
6. M. Šušić, N. Petranović, *Electrochim. Acta* (in press)
7. M. V. Šušić, N. A. Petranović, *Bull. Acad. Serbe Sci., cl. Sci. Nat.*, **LX**, 16, 1 (1977)
8. M. V. Šušić, N. A. Petranović, D. A. Mioč, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2667 (1971)
9. F. J. Jansen, R. A. Schoonheydt, *Advan. Chem. Ser.*, **121**, 96 (1973)
10. Lecture Notes for "The Course Advanced Instrumental Methods in Electrode Kinetics", Dept. Chem., University Southampton 1977, p. 43

KINETICS OF Pb(II) REDUCTION AT A MERCURY ELECTRODE

MILJAN G. PJEŠČIĆ

Faculty of Engineering, University of Titograd, YU-81000 Titograd

and

DRAGICA MINIĆ-GVOZDIĆ

Faculty of Agriculture, University of Belgrade, YU-11001 Belgrade

(Received 16 January 1978; revised 30 March 1978)

The electrochemical behaviour of Pb(II) was investigated in a solution of nitrate at a mercury electrode in acidic and alkaline media. It is shown that the process of reduction of Pb(II) to metal is reversible at $\text{pH} < 2.3$. In the pH range 2.3 to 5.0 the process is irreversible, while in the interval $5.0 < \text{pH} < 11.5$ Pb(II) is in the form of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ which is electroinactive. In alkaline medium at $\text{pH} > 11.5$ the process of reduction of Pb(II) is irreversible. The kinetic parameters αn_a and k^0 were determined in all the quoted pH ranges. A scheme of possible electrode reactions is proposed.

The reversible and irreversible reduction of divalent lead at a Hg-electrode has been rather extensively investigated mainly from the analytical point of view. For example, well-defined waves of Pb(II) proportional to concentration have been obtained from solutions of HNO_3^{1-3} , H_3BO_3^3 , HCl^4 , HClO_4^5 and KOH^7 . Agarwal and Saxena⁸ have also investigated the electrochemical behaviour of Pb(II) by the polarographic method with alternating current in different supporting electrolytes such as NaClO_4 , KCl , KNO_3 and KBr . They have also determined the transfer coefficients in these electrolytes, αn_a , to be 0.50, 0.76, 0.82 and 0.99 respectively. Kowalski⁹ has investigated by cyclic voltammetry the electrochemical behaviour of the Pb(II) ion in acetic acid and in 0.4 M NaClO_4 . He has shown by the difference between the potentials of cathodic and anodic peaks that the process of reduction is irreversible. He has also determined the transfer coefficient from the dependence of the logarithm of peak current on the cathodic potential of the peaks from voltammograms recorded at different polarization rates. Kolthoff and Lingane¹⁰ have demonstrated that in 0.01 to 0.5 M NaOH the half-wave potential of the Pb(II) ion is linearly shifted toward more negative potentials with increasing concentration of NaOH in solution.

From the quoted literature data and others which have been consulted, it is seen that the results are mainly of analytical character. The kinetic data are different in respect to estimation of reversibility of the process as well as in respect to determination of the transfer coefficient, hence the purpose of our work was to investigate in more detail the kinetics of reduction of the Pb(II) ion in acidic and alkaline media.

EXPERIMENTAL

Apparatus and Reagents

Measurements were made on a polarographic analyzer model 174 A with an omnigraphic Houston recorder model 2000 and a pHM-61 pH-meter, R. diometer Copenhagen. Solutions were prepared by dissolving analytical reagent grade $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Carlo Erba) in H_2O and HNO_3 . The pH of solutions was adjusted by analytical reagent grade HNO_3 and NaOH (Carlo Erba). The mercury drop time was regulated by „Clock“ knob on the apparatus and usually it amounted to 1 s, while the mercury flow rate was 2.4 mg s^{-1} . The ionic strength was adjusted with analytical reagent grade NaNO_3 to $\mu=1$ in acidic medium and to $\mu=1.35$ in alkaline medium. The experiments were done at room temperature. k^0 is calculated for the $+0.2412 \text{ V}$ versus a N. H. electrode.

RESULTS

Our measurements have shown that, according to the literature data¹⁻¹⁰, $\text{Pb}(\text{II})$ from a HNO_3 solution is reduced at the mercury electrode to metal state. At $\text{pH} < 2.3$ the half-wave potential of polarographic waves is independent of pH (Fig. 1), which means that $\text{Pb}(\text{II})$ in solution is in the form of the $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion.

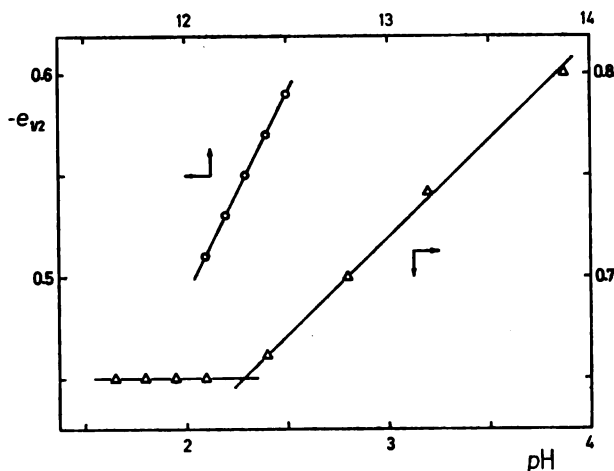


Fig. 1. Dependence of the half-wave potential on pH in HNO_3 solutions with pH adjusted by NaOH :

△— $\text{pH} < 5$, ○— $12.1 < \text{pH} < 12.5$.

The process of reduction of the $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ion in the quoted pH range is reversible. The reversibility of the process is also pointed out by voltammetric curves recorded at $\text{pH}=0.9$ at different polarization rates. The potential of the peak of these curves does not change with changing polarization rate, while the difference between the potentials of cathodic and anodic peaks is 25 mV, which corresponds to two-electron reversible processes. The width of the current peak of polarograms recorded with alternating currents is less than $90.5/n$, which is also a proof that the process is reversible.

In the pH range 2.3 to 5.0 the half-wave potential of polarographic waves is dependent on pH (Fig. 1). From the slope of the straight line $e_{h0} = f\left(\log \frac{i}{i_d - i}\right)$ it is found¹¹ that $\alpha n_a = 0.58$.

From voltammetric curves (Fig. 2) recorded from a solution with pH=4.4, or on the basis of straight lines $e_p = f(\log i_p)$ (Fig. 3) it is found¹² that $\alpha n_a = 0.56$.

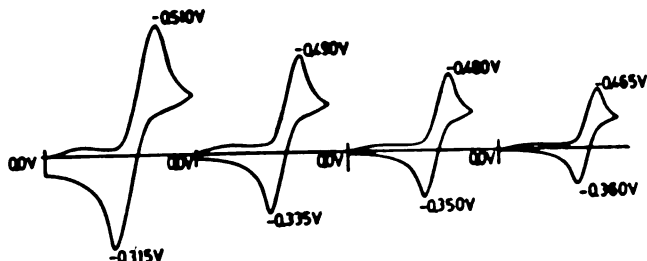


Fig. 2. Voltammetric curves of divalent lead from a HNO₃ solution at pH=4.4 recorded at different polarization rates V : 50, 20, 10 and 5 mV s⁻¹.

The difference between the potentials of cathodic and anodic peaks of voltammetric curves recorded also at very low polarization rates of 5 mV s⁻¹ is 105 mV, and the width of the peak of polarograms recorded with alternating current is

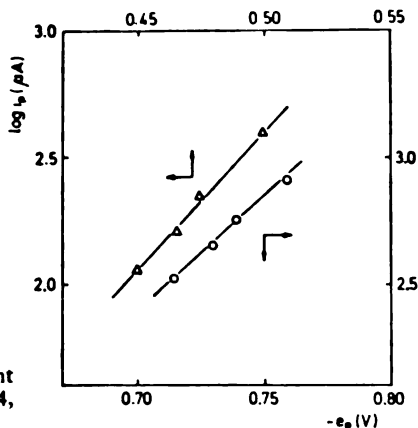
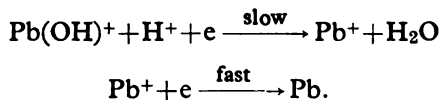


Fig. 3. A plot of $\log i_p$ vs. e_p of divalent lead at different pH; O—pH=4.4, Δ —pH=12.0.

larger than $90.5/n$, which is a proof that the process of reduction of Pb(II) in this pH range is irreversible and the first step of the process is a slow one. From the slope of the straight lines $e_{1/2} = f(\text{pH})$ (Fig. 1) and $\log k^{0.5} = f(\text{pH})$ it is found that one hydrogen ion takes part in the electrode reaction.

On the basis of the above presented experimental results it may be concluded that Pb(II) from acidic nitrate medium in the pH range 2.3 to 5.0 is reduced at

the mercury electrode by the following mechanism:



In the pH range 5.0 to 11.5 Pb(II) is converted by the process of hydrolysis into Pb(OH)₂ which is an electroinactive precipitate, hence in this pH range there is no lead reduction wave. At pH higher than 11.5, Pb(II) is in the form of the Pb(OH)₃⁻ ion, hence in this pH range reduction waves appear again. From the slope of the straight lines $e_{ke} = f\left(\log \frac{i}{i_d - i}\right)$ and voltammetric curves (Fig. 4), or from the slope of the straight lines $e_p = f(\log i_p)$ (Fig. 3) it is found that $\alpha n_a = 0.61$ and 0.58 respectively.

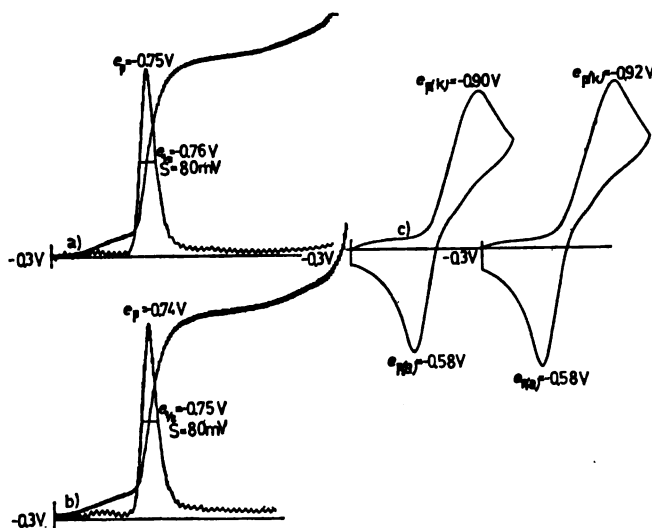
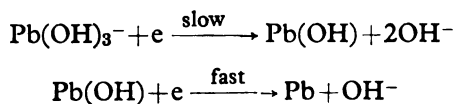


Fig. 4. Voltammetric curves of divalent lead in an alkaline medium at pH=13.0; a and b polarograms recorded with direct and alternating currents; c voltammetric curves at $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

From the slope of the straight lines $e_{ke} = f(\text{pH})$ (Fig. 1) and $\log k^0 = f(\text{pH})$ it is found that two hydrogen ions take part in the electrode reaction. From polarograms recorded with direct and alternating currents as well as from voltammetric curves in Fig. 4 it is distinctly seen that the process of reduction of the Pb(OH)₃⁻ ion is irreversible. The first step of the process is a slow one. From the above presented experimental results it follows that the Pb(OH)₃⁻ ion is reduced at the mercury electrode by the following mechanism:



The slope of the straight lines $\log i_p = f(\log V)$, according to the equations $i_p = 2.69 \times 10^5 n^{2/3} AD^{1/2} C_0 V^{1/2}$ and $i_p = 3.00 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/3} AD^{1/2} C_0 V^{1/2}$, is approximately 1/2, which is an evidence that the process of reduction of the Pb(II) ion in the pH range studied is a purely electrochemical process¹².

NOTATION

$e_{1/2}$	— Half wave potential	V
$e_{p(c)}$	— Potential of the cathodic peak	V
$e_{p(a)}$	— Potential of the anodic peak	V
i_p	— Current of peak	μA
αn_a	— Transfer coefficient	
k^0	— Heterogeneous rate constant	$cm\ s^{-1}$
V	— Rate of polarization	$mV\ s^{-1}$

ИЗВОД

КИНЕТИКА РЕДУКЦИЈЕ Pb(II) НА ЖИВИНОЈ ЕЛЕКТРОДИ

МИЉАН Г. ПЈЕШЧИЋ

Технички факултет Универзитета у Титограду, 81000 Титоград

■

ДРАГИЦА МИНИЋ-ГВОЗДИЋ

Пољопривредни факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд

Испитано је електрохемијско понашање Pb(II) на живиној електроди у киселом и алкалном нитратном раствору. Показано је да се у интервалу $pH < 2.3$ двовалентно олово налази у облику $Pb(H_2O)_2^{2+}$ јона и да је процес редукције ове јонске врсте реверзибилан. У интервалу $2.3 < pH < 5$, двовалентно олово је у облику $Pb(OH)^+$ јона, који се на живиној електроди редукују и реверзибилним процесом. У интервалу $5.0 < pH < 11.5$, двовалентно олово је у облику $Pb(OH)_2$, који је електро-неактивни талог. На pH вишим од 11,5, двовалентно олово је у облику $Pb(OH)_3^-$ јона, који се на живиној електроди такође редукују иреверзибилним процесом. У свим наведеним интервалима pH одређени су кинетички параметри αn_a и k^0 и предложен је механизам редукције.

(Примљено 16. јануара 1978; ревидирано 30. марта 1978)

REFERENCES

1. I. F. Shcherbak, P. N. Kovalenko, K. N. Bagdasarov, *Ukr. Khim. Zh.*, **33**, 629 (1967)
2. P. E. Sturrock, W. D. Anstine, R. H. Gibson, *Anal. Chem.*, **40**, 505 (1968)
3. A. I. Kumenov, E. H. Vinogradova, E. N. Sedinov, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim.*, **23**, 6 (1968)
4. S. Mladenović, M. Gemović, *Glasinik Hem. društva Beograd*, **33**, 355 (1968)
5. D. R. Ferrier, D. H. Chidester, R. R. Schroeder, *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 361 (1973)
6. I. D. Kozirod, P. N. Kovelenco, *Zh. Anal. Khim.*, **25**, 147 (1970)
7. I. V. Pyzdnitskii, A. K. Klibus, *Ukr. Khim. Zh.*, **33**, 1077 (1967)
8. H. P. Agarwal, M. M. Saxena, *Proc. 14th Semin. Electrochem.*, Princeton 1974, p. 261
9. I. Kowalski, *Roczn. Chem.*, **48**, 1431 (1974)
10. I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography", Vol. 2, Interscience Publishers, New York—London 1952, p. 528
11. I. Meites, Y. Israel, *J. Am. Chem Soc.*, **83**, 4903 (1968)
12. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964)

ЕЛЕКТРОЛИТИЧКА РАФИНАЦИЈА СРЕБРА

ДРАГИЦА Н. БУРКОВИЋ, СПАСОЈЕ Ђ. ЂОРЂЕВИЋ и НАДА Х. БЕРИБАК

Институт за хемију, металургију и мајалургију, Београд и Технолошко-мајалуршки факултет, Карпелјева 4, 11000 Београд

(Примљено 11. априла 1978)

Испитана је по Möbius-овом поступку електролитичка рафинација легуре сребро — бакар у циљу добијања електролитичког сребра чистоте 99,99%. Показало се, да се легура сребра са 10% бакра може успешно рафинисати при густини струје од 300 A/m² и температури од 40° из електролита са 25 до 100 g/dm³ сребра и 0 до 80 g/dm³ бакра. Нађен је математички израз који повезује садржај бакра у електролитичком сребру са односом концентрација бакра и сребра у електролиту. Из електролита обогаћеног баком сребро се регенерише реакцијом цементације баком: $2Ag^+ + Cu = 2Ag + Cu^{2+}$.

При електролитичкој рафинацији сребра из раствора сребронитрата највеће тешкоће причињава бакар, јер је он најчешћа примеса, чији садржај може бити знатан у анодном сребру (Doré метал) или легури која се рафинише. Сребро и бакар у легури представљају чврст раствор, па анода, занемарујућу остале у веома малој мери присутне компоненте, представља једнофазни систем, што указује, да ће при анодној оксидацији легуре сребро-бакар обе компоненте прелазити у електролит. Пошто се на катоди таложни чисто сребро, то ће купри-јони нагомилавати у електролиту. Концентрација катјона сребра у електролиту током електролитичке рафинације истовремено се смањује, пошто је катодно искоришћење струје у погледу сребра веће од анодног, јер се паралелно поред сребра анодно оксидише и бакар. При знатном садржају бакра у аноди електролит ће се после одређеног времена толико обогатити купри-јонима, а осиромашити у сребру, па може доћи до истовременог таложења на катоди и сребра и бакра.

У литератури се могу наћи веома различити подаци о максимално дозвољеној концентрацији купри-јона и минималној концентрацији катјона сребра у електролиту, при којима се на катоди таложни електролитички рафинисано сребро, тј. сребро са мање од 0,01% Cu¹⁻⁵.

Пошто се као задатак поставио проблем непосредне електролитичке рафинације легуре сребро-бакар са садржајем око 10% бакра, циљ истраживања је био, да се испита утицај односа садржаја катјона бакра и сребра у електролиту на садржај бакра у добијеном електролитичком сребру.

У електрометалургији се примењују два поступка за електролитичку рафинацију сребра^{1,2}: Möbius-ов поступак и Valbach-Thum-ов поступак. Главна разлика у ова два поступка је у изведби ћелија за електролизу. По Möbius-овом поступку имају се вертикалне електроде, док се у другом случају имају хоризонтално постављане електроде. Пошто је Möbius-ов поступак заступљенији у пракси, то је овај поступак примењен и у овом раду.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Лабораторијски огледни електролитичке рафинације сребра изведени су у кади од стакла димензија $30 \times 15 \times 15$ cm, чија је радна запремина износила 5 dm^3 . Сама стаклена када била је постављена у термостат, како би се обезбедила константна температура електролита од 40° . Електролит је током процеса електролизе мешан барботирањем ваздуха. Ћелија за електролизу садржавала је вертикално постављене две аноде од легуре и три катоде од нерђајућег челика. Да би се спречило да муљ са анода пада на дно и меша се са добијеним електролитичким сребром, аноде су биле умотане у филтер-картију и стављене у врећице од синтетичке тканине. Пошто се сребро из нитратних раствора не издваја у компактном облику, већ у облику гриса и дендрита, да би се спречиле кратке везе путем дендрита између катоде и аноде, свака катода је била снабдевена покретном виљушком, која се кретала између електрода путем полуге везане за ексцентар, који је преко редуктора покретао мали електромотор. У циљу сакупљања гриса сребра сталоженог на катодама и откинутих дендрита на дну ћелије налазила се плитка посуда, чије је дно било перфорирано, а покривено синтетичком тканином. Грис сребра са катода скидан је помоћу малог погодног стругача. При вађењу пластичне посуде у којој се налазило електролитичко сребро, електролит би истекао кроз перфорирано дно посуде од пластичне масе, па је у овом циљу ова посуда задржавана при вађењу изнад ћелије за електролизу, да електролит истекне, а потом су кристали сребра (грис и дендрити) испирани дестилованом водом, до негативне реакције на хлоридне јоне. После сушења одређивана је маса добијеног електролитичког сребра, у циљу одређивања искоришћења струје, и вршена је хемијска анализа.

Полазни електролит са одређеном концентрацијом катјона сребра добијен је растварањем електролитичког сребра у потребној количини техничке азотне киселине уз накнадно разблаживање дестилованом водом до потребне концентрације. Током електролитичке рафинације сребра електролит је у задатим временским размацима анализиран на садржај сребра, бакра и слободне азотне киселине. Сребро је одређивано волуметријском методом титрацијом амонијумроданидом, бакар је одређиван комплексометријском титрацијом уз мурексид као индикатор, а слободна азотна киселина титрацијом натријумхидроксидам уз индикатор метилцрвено. Бакар у добијеном електролитичком сребру одређиван је спектрофотометријском методом помоћу оксалилдихидразида ⁶.

За лабораторијске огледе електролитичке рафинације сребра за испитивану легуру сребра на основу литературних података, величине ћелије за електролизу и електрода изабране су следеће вредности за огледе приказане у табlici I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Карактеристичне изабране вредности за електролитичку рафинацију легуре сребро-бакар

Selected values for the electrolytic refining of silver—copper alloy

Састав легуре, %	90 Ag
Alloy composition,	10 Cu
Запремина електролита, dm^3	5
Volume of electrolyte, dm^3	
Катодно искоришћење струје, %	100
Cathodic current efficiency, %	
Катодна густина струје, A/m^2	300
Cathodic current density, A/m^2	
Температура електролита, $^\circ\text{C}$	40
Temperature of the electrolyte, $^\circ\text{C}$	
Почетна концентрација сребра у електролиту, g/dm^3	99,25
Initial Ag concentration in electrolyte, g/dm^3	
Минимална концентрација сребра у електролиту, g/dm^3	30
Minimum concentration of silver in electrolyte, g/dm^3	
Почетна концентрација бакра у електролиту, g/dm^3	0
Initial Cu concentration in electrolyte, g/dm^3	
Крајња концентрација бакра у електролиту, g/dm^3	80
Highest concentration of copper in electrolyte, g/dm^3	

Почетна концентрација слободне азотне киселине, g/dm ³	10
Initial concentration of free nitric acid in electrolyte, g/dm ³	
Концентрација сребра у електролиту за надопуњавање, g/dm ³	198,5
Concentration of silver in electrolyte for replenishment, g/dm ³	
Димензије анода, cm	15 · 10 · 0,5
Dimensions of anodes, cm	
Димензије катода, cm	10 × 8 × 0,1
Dimensions of cathodes, cm	

На основу вредности из таблице I израчунате су за наведену ћелију за електролизу следеће карактеристичне величине: производни капацитет ћелије, потрошња анода, анодно искоришћење струје по сребру, време за које се концентрација сребра у електролиту смањи са 100 на 30 g/dm³, време за које концентрација бакра у електролиту достигне вредност од 80 g/dm³, повећање концентрације бакра у току једног циклуса, количина добијеног електролитичког сребра у једном циклусу, као и број радних циклуса. Време за које се концентрација сребра у електролиту смањи од 100 на 30 g/dm³ названо је једним циклусом. Добијене вредности приказане су у табlici II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Израчунавање вредности за електролитичку рафинацију сребра на основу података из таблице I.

Characteristic values for the electrolytic refining of silver calculated on the basis of the data of Table I.

Производни капацитет ћелије за електролизу, g/h	43,5
The production of electrolytic cell, g/h	
Потрошња анода, g/h	35,0
Consumption of anodes, g/h	
Анодно искоришћење струје по сребру, %	72,5
Anodic current efficiency for silver, %	
Време за које се концентрација сребра смањи са 100 на 30 g/dm ³ , h	26
Time to change the concentration of silver from 100 to 30 g/dm ³ , h	
Време за достизање максималне концентрације бакра у електролиту (80 g/dm ³), h	102
Time to get the highest concentration of copper in the electrolyte (80 g/dm ³), h	
Повећање концентрације бакра у електролиту у току једног циклуса, g/dm ³	15,0
Increase of copper concentration in the electrolyte during one series, g/dm ³	
Добијено електролитичко сребро током једног циклуса, g	1133
Yield of electrolytic silver during one series, g	

На основу података из таблице I и II изведен је низ огледа електролитичке рафинације сребра за испитивану легуру сребро-бакар, при чему је цео рад био подељен у шест циклуса. Прва три циклуса изведена су на основу података у табlici II, док је у друга три циклуса у електролит додаван бакар у облику купринитрата, како би се скратило време циклуса електролизе за које се електролит обогати бакром до горње дозвољене границе, приказане и табlici I.

Време трајања појединог циклуса, количине исталоженог сребра на катоди и катодно искоришћење струје по сребру приказани су у табlici III.

ТАБЛИЦА III TABLE

Катодно искоришћење струје по сребру

Cathodic current efficiency

Циклус	Врста трајања циклуса, h	Количина сребра, g	Катодно искоришћење струје, %
Series	Duration, hrs	Yield of silver, g	Cathodic current efficiency, %
I	26,06	1020	90,10
II	32,58	1256	99,76
III	27,50	985	99,27
IV	3,00	107	92,24
V	2,00	58	75,32
VI	4,00	127	81,92

На почетку и крају сваког циклуса анализама су одређивани садржаји сребра и бабра у електролиту и добијене вредности заједно са израчунатим средњим вредностима приказане су у табlici IV.

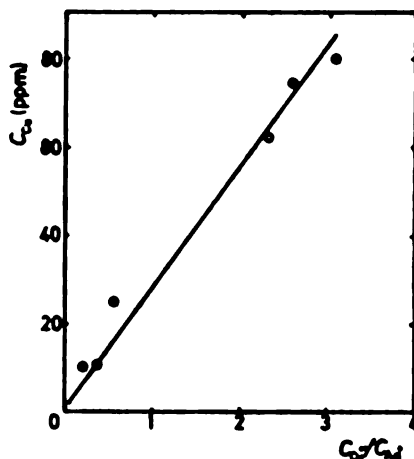
ТАБЛИЦА IV TABLE

Садржај бабра у електролитичком сребру у зависности од концентрације сребра и бабра у електролиту

The contents of copper in electrolytic silver as function of silver and copper concentration in the electrolyte

Циклус	Концентрација сребра у електролиту, g/dm ³			Концентрација бабра у електролиту, g/dm ³			Садржај бабра у сребру, ppm
	Почетна Initial	Крајња Final	Средња Mean	Почетна Initial	Крајња Final	Средња Mean	Contents of copper in silver, ppm
I	99,25	37,36	68,50	0	23,14	11,57	10
II	99,25	30,21	64,73	13,10	38,10	24,60	10
III	88,46	30,21	59,34	23,52	41,07	32,30	25
IV	37,36	31,29	34,52	76,28	79,41	77,85	63
V	31,29	30,20	30,75	79,41	81,89	80,65	75
VI	30,21	23,74	26,97	81,89	85,74	83,80	80

Садржај бабра у катодном сребру зависи од односа концентрација бабра и сребра у електролиту и ова зависност је приказана на сл. 1.



Слика 1. Figure

Садржај бакра у електролитичком сребру у функцији односа концентрација бакра у сребра у електролиту

Copper content of the electrolytic silver as function of the ratio of copper and silver concentrations in the electrolyte

ДИСКУСИЈА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ РЕЗУЛТАТА

Анализа експерименталних вредности о катодном искоришћењу струје и променама садржаја сребра и бакра у електролиту биће дата на основу резултата добијених за циклусе I до III с обзиром на дужину трајања електролизе и почетни састав електролита.

Циклуси IV до VI послужиле само за анализу садржаја бакра у електролитичком сребру, јер су они извођени уз додатак купри-јона у електролиту.

Катодно искоришћење струје приказано у табелици III за прва три циклуса креће се у границама од 90 до 99,7%. У литератури за процес електролитичке рафиниције сребра по Möbius-овом поступку наводе се вредности за искоришћење струје у границама од 93—95%¹⁻³. Узроци за мање катодно искоришћење струје од 100% могу бити различити, као одвијање паралелних реакција на катода и хемијско растварање сталоженог сребра дејством слободне азотне киселине присутне у електролиту, чија температура износи 40°.

Од паралелних реакција на катода могу се занемарити реакције редукције металних примеса, јер је њихов садржај у анодном сребру веома мали, док је потенцијал редукције купри-јона знатно негативнији од потенцијала редукције сребрових јона. Једина паралелна реакција на катода која може да утиче на искоришћење струје је редукција нитратног јона до азотмооксида по једначини:



где је E° стандардни електродни потенцијал за редукцију нитратног јона у киселој средини и он је позитивнији од стандардног електродног потенцијала за сребро, који износи +0,799 V. Рачунски је утврђено да реакција (1) може да доведе до смањења искоришћења струје од 2,8%⁷.

Раније је указано да се сребро не издваја у компактном облику на катода, већ у виду дендрита и гриза, који се скупљају у посебној посуди на дну ћелије за електролизу. Познато је да се сребро раствара у азотној киселини при чему настала азотаста киселина игра улогу катализатора у реакцији растварања сребра. С обзиром да електролит садржи слободне азотне киселине и да у реакцији са металом настају трагови азотасте киселине, то се може очекивати губитак у већ исталоженом сребру, поготово што добијен талог

сребра има јако развијену површину, чиме се поспешује његово растварање. Контрола слободне азотне киселине у електролиту током рафинације сребра показала је да се азотна киселина троши.

Упоређивањем резултата приказаних у табlici IV са израчунатим вредностима из табlice II, може се уочити да је у циклусима I до III смањење концентрације сребра у електролиту мање од очекиваних вредности добијених прорачуном. Супротна појава се има у погледу концентрације бакра у електролиту, она је већа од израчунате вредности. Разлог за ово је хемијско растварање бакра на аноди дејством слободне азотне киселине.

Мање смањење концентрације сребра у електролиту последица је мањег искоришћења струје од 100%, на основу кога су рачунате вредности у табlici II, као и растварања сребра дејством азотне киселине.

Од највећег значаја за овај рад је праћење садржаја бакра у добијеном електролитичком сребру у функцији концентрације сребра и бакра у електролиту.

За област концентрације јона сребра од 25 до 100 g/dm³ и концентрације купри-јона од 0 до 85 g/dm³ добија се праволинијска зависност садржаја бакра у електролитичком сребру у функцији од односа концентрација бакра и сребра у електролиту, како је то приказано на сл. 1. Ова праволинијска зависност може да се прикаже следећом једначином:

$$C_{Cu} = 27,0 \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Ag^+}} \quad (2)$$

где је: C_{Cu} — садржај бакра у електролитичком сребру изражена у ppm, $C_{Cu^{2+}}$ — концентрација купри-јона у електролиту изражена у g/dm³, и C_{Ag^+} — концентрација катјона сребра у електролиту изражена у g/dm³.

Пошто су лабораторијски огледи електролитичке рафинације легуре сребра изведени под условима који се имају у пракси када се користи Мобилус-ов поступак рафинације, то једначина 2 дозвољава да се унапред израчуна садржај бакра у рафинисаном сребру на основу података о концентрацијама катјона бакра и сребра у електролиту, или да се за унапред задату чистоћу сребра одреде дозвољене крајње концентрације катјона бакра и сребра у електролиту.

Добијена чистоћа електролитичког сребра указује да је могућно извршити електролитичку рафинацију сребра из легуре сребро-бакар са 10% бакра, ако се не дозволи да концентрација сребра у електролиту падне испод 25 g/dm³, а концентрација бакра не порасте изнад 85 g/dm³.

Из електролита обогаченог баком до граничне концентрације сребро се регенерише реакцијом цементације баком по реакцији: $2Ag^+ + Cu = 2Ag + Cu^{2+}$ и користи за приправљање концентрованог раствора сребронитрата, потребног за справљање новог електролита или подешавање концентрације сребра у електролиту.

S U M M A R Y

ELECTROLYTIC REFINING OF SILVER

DRAGICA N. DURKOVIĆ, SPASOJE D. DORDEVIĆ and NADA H. BERIBAK

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Faculty of Technology and Metallurgy, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade*

The process of electrolytic refining of a silver — copper alloy was investigated in order to produce silver of a 99.99 per cent purity. It was found that a silver alloy with 10 per cent copper can be refined with 300 A/m^2 at 40°C using an electrolyte with 25 to 100 g dm^{-3} of silver and 0 to 80 g dm^{-3} of copper. A relation between the contents of copper in the pure silver and the ratio of copper and silver concentration in the electrolyte was defined (Eq. 2). From the electrolyte with increased copper concentration silver was regenerated by precipitation with copper metal.

(Received 11 April 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Engelhardt, "*Handbuch der Technischen Elektrochemie*", Band 1, Teil 2, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932, str. 22—46
2. "*Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*", 8 Auflage, Silber, Teil A 2, System-Nummer 61, Verlag Chemie, Weinheim 1970, str. 34—41
3. G. Eger, *Z. Elektrochem.*, **38**, 942 (1932)
4. A. C. Loonam, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 205 C (1952)
5. R. Kleinert, *Z. Erzbergbau Metallhüttenwesen*, **6**, 384, 439 (1953)
6. P. W. Wild, "*Moderne Analysen für die Galvanotechnik*", G. Eugen Leuze Verlag, Saalgau 1972, str. B13
7. И. В. Баймаков, А. И. Журин, „*Электролиз в гидрометаллургии*“, Metallurgиздат, Москва 1963, стр. 235

КОНДУКТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ СОЛИ БЕРБЕРИНА*

РАДОМИР Б. ПОПОВИЋ

Војномедицинска академија, Аиошска, Београд

и

КОСТА И. НИКОЛИЋ

Институт за физичку хемију фармацеутичког факултета, Београд

(Примљено 19. априла 1978)

Хидрогенсулфат и хлорид берберина дају са силиковолфрамовом киселином и натријум-тетрафенилборатом стабилна таложна једињења у стехиометријском односу 1:1, па је она коришћена у квантитативној анализи ових супстанција. Берберин-хидрогенсулфат је одређиван и са натријум-хидроксидом. Добијене кондуктометријске криве су погодног облика за одређивање завршне тачке титрације. Поступак одређивања је једноставан и брзо се изводи, а резултати су тачни и репродуктивни.

Берберин са великим бројем општих и специфичних реакција са алкалоиде даје бојене и таложне реакције. Базични карактер берберина условљен је присуством азотовог атома у изохинолинском прстену. Комплексна хемијска структура овог једињења омогућава велики број разноврсних хемијских трансформација, па су методе које могу послужити у квантитативној и квалитативној анализи засноване на различитим механизмима реакција.

Watanabe је вршио одређивање берберина амперометријском титрацијом¹, а хроматографским поступком измене јона раздвајао је соли овог алкалоида из разних смеша и волуметријски их одређивао². El Ridi и сарадници³ су спектрофотометријски анализирали једињења берберина.

Настављајући рад на електроанализи фармацеутских препарата, покушали смо да кондуктометријски одређујемо соли берберина, примењујући поступак неутрализације и преципитације.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Апаратура

За одређивање фактора натријум-тетрафенилбората употребљавали смо уређај за аутоматску потенциометријску титрацију „RTS 622 Recording system“, фирме „Radiometer“, Copenhagen. Као индикаторска електрода коришћена је стаклена тип G-202 C, а референтна је била засићена каломелона електрода тип K 401.

Кондуктометријска титрација извођена је кондуктометром „Conductivity meter“, Type CDM 3, фирме „Radiometer“, Copenhagen, са кондуктометријском ћелијом PP 1042. Кондуктометар је преко REA 112 High-Sensitivity Unit повезан са уређајем за аутоматску титрацију „RTS 622 Recording System“. Додавање титранта из аутоматске ABU 12 бирете подешено је на оптималну брзину, при чему су добијене репродуктивне кондуктометријске криве. Мерења су извођена на собној температури.

* Рад је финансиран од Заједнице медицинских научних установа.

Титриметријски раствори и реактенси

— Натријум-хидроксид, 0,05 *N* раствор
 — Натријум-тетрафенилборат, 0,05 *N* раствор: 17.11 g Na[B(C₆H₅)₄] p.a. „Кемика“ раствори се у води и допуни водом до 1000 ml. Раствор се филтрује кроз стаклени филтар G₄ полагањем одсисавањем вакуумом. Раствор се припрема свеж.

Фактор је одређиван одмеравањем 10 mg папаверин-хлорида претходно сушеног на 105° до константне тежине. Водени раствор ове супстанције титрира се са 0,5 *N* раствором натријум-тетра-фенилбората, а завршна тачка титрације се одређује потенциометријски. Један ml 0.05 *N* раствора натријум-тетрафенилбората одговара 18,78 mg папаверин-хлорида.

— Силиковолфрамова киселина, 0,05 *N* раствор. Фактор је одређиван титрацијом стрихнин-нитрата са израђеном киселином, уз индикатор метанил-жуто⁴.

— Метанол

— Натријум-хидрогенфосфат, 1% водени раствор.

За квантитативну анализу коришћене су чисте супстанције хидрогенсулфата и хлорида берберина које служе за израду лековитих препарата.

Послужбака пага

Основни 0,1% водени раствор берберин-хидрогенсулфата односно хлорида припремљен је одмеравањем одговарајуће количине соли алкалоида претходно сушене до константне тежине на 105°.

За титрацију са силиковолфрамовом киселином раствори су припремани на исти начин, с том разликом што је као растварач коришћен метанол.

а. Титрација са натријум-хидроксидом

Одговарајућа запремина 0,1% воденог раствора берберин-хидрогенсулфата пренесе се у посуду за титрацију и допуни водом до 40 ml. Раствор се аутоматски титрира са 0,05 *N* раствором натријум-хидроксида, а завршна тачка титрације се графички одређује.

б. Титрација са натријум-тетрафенилборатом.

Одговарајућа запремина 0,1% воденог раствора хидрогенсулфата и хлорида берберина пренесе се у посуду за титрацију и допуни водом до 40 ml. Код одређивања берберин-хидрогенсулфата раствору се дода толико 1% раствора натријум-хидрогенфосфата да рН буде 6.5. Раствор се аутоматски титрира са 0,5 *N* раствором натријум-тетрафенилбората, а завршна тачка титрације се графички одређује.

в. Титрација са силиковолфрамовом киселином.

Одговарајућа запремина 0,1% метанолног раствора хидрогенсулфата и хлорида берберина пренесе се у посуду за титрацију и допуни метанолом до 40 ml. Раствор се аутоматски титрира са 0,05 *N* раствором силиковолфрамове киселине, а завршна тачка титрације се графички одређује.

Један ml 0,05 *N* раствора натријум-хидроксида, натријум-тетрафенилбората и силиковолфрамове киселине одговара 19,59 mg берберин-хлорида и 21,67 mg берберин-хидрогенсулфата.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У табели I приказани су резултати кондуктометријског одређивања соли берберина.

Добијени резултати указују да је ова електроаналитичка метода тачна и репродуктивна код одређивања малих количина соли овог алкалоида.

Криве добијене при кондуктометријској титрацији соли берберина нису идеалне праве линије, што потиче од реалних промена фактора активности и покретљивости јона у раствору чији се састав мења током титрације. Карактер титрационих кривих зависио је од употребљених титраната и механизма хемијске реакције. Да би се добиле титрационе криве што подеснијег

ТАБЕЛА I TABLE

Титрант Titrant	Узета количина Taken amount mg	Број титрација No. of titrations	Берберин- хидрогенсулфат Berberine hydrogensulphate Набена количина — Amount found mg	Берберин- хлорид Berberine hydrochloride
Натријум-хидроксид, 0.05 N	5.0 10.0 20.0	7 7 7	5.2 · 0.2* 10.0 · 0.1 20.0 · 0.1	
Силиковолфрамова киселина, 0.05 N	5.0 10.0 20.0	7 7 7	5.1 · 0.1 10.2 · 0.1 20.2 · 0.1	5.0 · 0.1 9.9 · 0.1 19.9 · 0.1
Натријум-тетрафенил- борат, 0.05 N	5.0 10.0 20.0	7 7 7	5.1 · 0.1 10.1 · 0.1 20.1 · 0.1	5.1 · 0.1 10.1 · 0.1 20.0 · 0.1

* Стандардна девијација средине — Standard deviation of the mean.

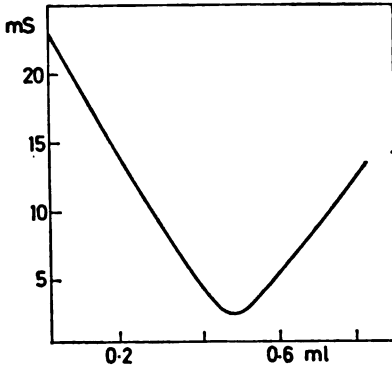
облика за одређивање завршне тачке титрације изабрани су титранти који са титрандом учествују у хемијској измени јона различитих брзина, водећи рачуна да се оне што више раздикују. У случају кондуктометријске титрације берберин-хидрогенсулфата са натријум-хидроксидом измене јона различитих брзина условиле су веће промене у проводљивости до еквивалентне тачке и после ње, па је добијена кондуктометријска крива подесног облика за одређивање завршне тачке титрације (слика 1). Заменом брзог водониковог јона из берберин-хидрогенсулфата са спорнијим натријумовим јоном проводљивост титрираног раствора опада до завршне тачке титрације, а затим расте, јер у провођењу учествују и брзи хидроксидни јони. Због насталих промена у проводљивости титрираног раствора, титрационе гране су праве линије све до области еквивалентне тачке где настају мала заобљења која потичу од водоникових и хидроксилних јона и јона соли берберина у раствору. Ове мале деформације не утичу на тачно одређивање завршне тачке титрације. Пошто берберин има константу дисоцијације⁴ $K = 3,5 \cdot 10^{-3}$, то по извршеној неутрализацији водоникових јона не наст је потискивање базе берберина из његове соли, на што указује и карактер кондуктометријске криве, тако да је стехиометријски однос у реакцији између натријум-хидроксида и берберин-хидрогенсулфата био 1 : 1.

Кондуктометријске криве скоро истих облика добијене су при титрацији раствора берберин-хидрогенсулфата и хлорида (слика 2) са силиковолфрамовом киселином односно натријум-тетрафенилборатом.

Квантитативном реакцијом између поменутих титраната и титраната, у односу 1 : 1, добијено је нерастворно једињење, које се не раствара у 10%, хлороводоничној киселини, 25% азотној киселини или 30% сирћетној киселини.

У првој фази титрације при додавању силиковолфрамове киселине односно натријум-тетрафенилбората раствору соли берберина наст је врло мали праволинијски пораст у проводљивости због све већег присуства јона насталог једињења. По завршној тачки титрације проводљивост раствора се повећава због учешћа јона титранта у провођењу. Иако гране кондуктоме-

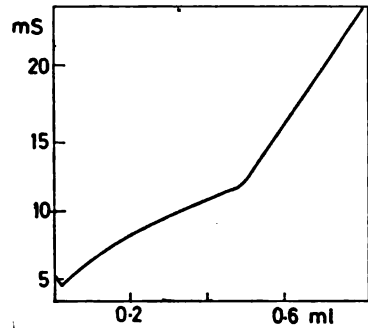
тријске криве не заклапају оштар угао, завршна тачка титрације се може репродуктивно одредити, јер промене у проводљивости увек дају исти ток криве, па се може извршити тачна екстраполација.



Слика 1. Figure

Титрацијска крива берберин-хидрогенсулфата са 0,05 *N* раствором натријум-хидроксида

The titration curve of berberine hydrogensulphate with 0.05 *N* solution of sodium hydroxide



Слика 2. Figure

Титрацијска крива берберин-хлорида са 0,05 *N* раствором натријум-тетрафенилбората

The titration curve of berberine hydrochloride with 0.05 *N* solution of sodium tetraphenylborate

Код кондуктометријског одређивања берберин-хидрогенсулфата са натријум-тетрафенилборатом мора се извршити пуферовање раствора са натријум-хидрогенфосфатом на $pH=6,5$. Додатак веће количине ове соли утиче на карактер кондуктометријске криве. Непуферовани раствор берберин-хидрогенсулфата има pH око 3,1 и због присуства брзих водоникових јона завршна тачка титрације даје повећане резултате.

Описаном методом дат је нов приступ у решавању сложене аналитике соли берберина, а аутоматским извођењем кондуктометријске титрације по ступак је знатно поједностављен и убрзан.

S U M M A R Y

CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF BERBERINE SALTS

RADOMIR B. POPOVIĆ

The Pharmacy, Military Medical Academy, 11000 Belgrade

and

KOSTA I. NIKOLIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Belgrade
University, YU-11001 Belgrade*

Berberine hydrogen sulphate and berberine hydrochloride were determined by conductometric titration using either silicotungstic acid (0.05 *N* soln.) or sodium tetraphenylborate (0.05 *N* soln., buffered to pH 6.5) as titrants. A quantitative reaction between the titrand and titrant produces precipitates in molar ratio of 1 : 1. Conductometric curves suitable for end-point detection were obtained. Titration of the hydrochloride was also carried out with 0.05 *N* sodium hydroxide as titrant. The first phase of this reaction presents the neutralization of H-ions formed by dissociation, and the conductivity decreases up to the end-point. Because of a rise in conductivity thereafter (Fig. 1), the formed sharp angle can be utilized for accurate end-point detection. Quantities of 5 to 20 mg of the salts are determined with an error of 2 to 0.5 per cent.

(Received 19 April 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Watanabe, *Bunshi Kagaku*, **10**, 268 (1961)
2. H. Watanabe, *Ibid.*, **9**, 360 (1960)
3. M. S. El Ridi, K. Khalifa, *Proc. Pharm. Soc. Egypt*, **37**, 133 (1955)
4. W. H. Perkins *J. Chem. Soc.*, 492 (1918)

ВЕЉЕВКА — NOTE

КИНЕТИЧКИ АСПЕКТИ РАСТВАРАЊА Al_2O_3 У КИСЕЛИНАМА

ЛУЦИ А. МИХОВИЛОВИЋ И СЛОБОДАНКА Р. ВЕЉКОВИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, 11001 Београд

(Примљено 13. априла 1978)

Детаљно испитивање једног сложеног хетерогеног реакционог система, као што је Al_2O_3 -раствор киселине у условима ниских рН-вредности, а у циљу добијања одређене стичке о кинетици и механизму процеса у њему, не може се извести а да се не разматра и растварање Al_2O_3 под дејством киселина.

До сада су били познати извесни подаци о томе колико се Al_2O_3 процентуално раствара у неорганским киселинама¹, а овде ће бити дат кривички приказ новодобијених резултата мерења са већим бројем киселина, као и закључци, који се на основу њих могу извести.

Коришћен је Brocstann Al_2O_3 , производ фирме Merck, art. No. 1097 и 1078, величине зрна 120—140 mesh-а. Пре употребе Al_2O_3 је сушен у сушници 48 сати на 140°, а чуван је у ексикатору са фосфорпентоксидом као дехидратационим средством. Сви остали употребљени реagensи су били чистоће р.а.

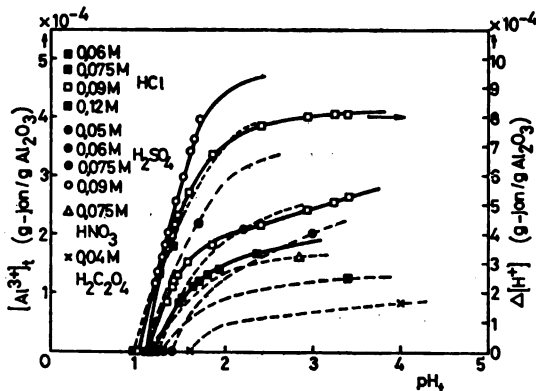
Свака проба је садржала 10° хомогену суспензију (постигнуто сталним мешањем) Al_2O_3 -раствор киселине (2g : 20ml).

Контрола услова растварања, односно праћење промене рН суспензије са временом, од почетне вредности рН₀ (t = 0), пре додатка Al_2O_3 у раствор киселине, је вршено помоћу рН-метра (Искра, Крањ, типа МА 5703) са стакленом и каломеловом електродом (обе Искра, Крањ), као индикаторском и референтном респективно. рН се мало мења у току процеса и зато није вршена корекција због промене јонске јачине раствора, која је делимично и компензована издвајањем Al^{3+} јона у раствор. Вредности привидних константи равнотеже (K') су дате преко коефицијентна расподеле (Q), јер је занемарен утицај јонске јачине у условима разматрања равнотеже.

Након одређеног времена уравниотежавања система (најчешће 2 часа), одређивана је концентрација Al^{3+} јона у 10 ml процеђеног раствора, комплекснометријском методом ретитрације додатног раствора комплексона III (~0,05M) раствором цинкхлорида (~0,05M), уз дитизон као индикатор². За 0,075 и 0,09 M HCl и 0,09 M H₂SO₄ праћена је и временска промена [Al^{3+}] јона у раствору, од 5 до 360 минута уравниотежавања. Сва мерења су вршена на собној температури од 21 ± 0,5°.

Резултати мерења растворљивости Al_2O_3 (No. 1097, No. 1078 и No. 1097 претходно третиран водом 5 мин.) и одговарајућих рН вредности (рН₀ и рН_t), дати су у т.бели I, и она се односе само на два часа уравниотежавања.

У опсегу употребљених концентрација киселина: 0,03—0,12 M, што одговара опсегу рН₀: 2,5—0,95, Al_2O_3 се раствара: 0,5—2,5%. Вредности [Al^{3+}] јона у раствору, за три различите, напред поменуте врсте узорака Al_2O_3 се, за исту концентрацију киселине, међусобно много не разликују. Такође се може уочити да је растварање и у слобним вишебазним киселинама, као што су: лимунска (H₂C₆H₅O₇), њилибрина (H₂C₄H₄O₄) и аспарагинска (H₂C₄H₅O₄N), истог реда величине, као у јаким киселинама: HCl, H₂SO₄ и HNO₃, иако су њихове вредности рН₀ веће и рН се мало мења са време-



Слика 1. Figure

Зависност концентрације Al^{3+} јона у раствору и адсорбоване количине H^+ јона на оксиду (за $0,09 M HCl$) од одговарајућих pH -вредности суспензије Al_2O_3 -раствор киселине.

Dependence of Al^{3+} concentration in the solution on pH values of the suspension, and dependence of adsorbed amounts of H^+ -ions on the same pH values.

ТАБЕЛА I TABLE

Распљивљивост Al_2O_3 у киселинама на $21,0 \pm 0,5^\circ$. Време уравнотежавања, $t=2h$. 10%-суспензија.

Solubility of aluminum oxide at $21.0 \pm 0.5^\circ C$. Equilibration time, $t=2h$. 10%-suspension.

Киселина Acid	C (M)	pH_0	pH_t	$[Al^{3+}]_t \times 10^4$ (g. jon/g Al_2O_3)		
				No.1097	No.1097+ H_2O	No.1078
HCl	0,01			0,01		
	0,03			0,48		
	0,06	1,30	3,42	1,24	1,22	
	0,075	1,17	2,35	1,67	1,72	
	0,09	1,09	1,85	1,77	1,80	
	0,10			1,80		1,77
	0,12	0,95	1,40	1,82	1,87	
H ₂ SO ₄	0,01			0,01		
	0,03			0,96		
	0,05	1,38	2,98	2,02	2,02	
	0,06	1,23	2,21	2,07	2,07	
	0,075	1,09	1,70	2,17	2,16	
	0,09	0,99	1,49	2,21	2,30	
	0,10			2,29		2,32
0,12			2,37	2,40		
HNO ₃ ³	0,075	1,13	2,84	1,60		
H ₂ C ₂ O ₄ ⁴	0,04	1,60	4,00	0,81		
H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ⁴	0,05	2,21	2,68	1,46		
	0,08	2,68	3,68	0,59		
	0,10	2,58	3,48	0,78		
	0,15	2,50	3,31	1,16		
H ₂ C ₄ H ₄ O ₄	0,10	2,58	3,48	0,78		
	0,20	2,40	3,14	1,35		
H ₂ C ₄ H ₅ O ₄ N	0,05	2,90	3,76	0,79		

ном, што је пак последица њиховог високог пуферског капацитета у примењеној области рН. Зато се ове киселине неће узети у обзир у даљој дискусији.

Зависност концентрација Al^{3+} јона у раствору, добијених после различитих времена интеракције t , као и зависност адсорбоване количине H^+ јона, $\Delta[H^+]$, на оксиду за 0,09 M HCl, од одговарајућих pH_t -вредности суспензије, приказана је на слици 1, и оне показују важност улоге H^+ јона, присутних у систему.

За јаке киселине, као и за слабе киселине, изван њихове пуферске области, вредност $pH=2$ се јавља као двострука граница. Ако је $pH_0 > 2$, није детектовано, примењеном методом, присуство Al^{3+} јона у раствору; а ако је $pH_0 < 2$, Al_2O_3 се раствара сразмерно више, што је разлика $2 - pH_0$ већа, и вредност $[Al^{3+}]$ се повећава пропорционално промени рН суспензије, све до вредности $pH_t = 2$, после које долази до наглог успоравања процеса. На $pH_t = 2$, количине издвојеног Al^{3+} јона у раствору и адсорбованог H^+ јона на површини оксида представљају велики проценат од максимално могућег приноса за одређено pH_0 , а за велике концентрације киселина тај проценат иде и до 80—90%. Иначе, успорени процес иде до потпуног утрошка расположиве количине H^+ јона, односно, до вредности $pH_t = 3,5-4$, изнад које долази, већ знатно, до хидролизе Al^{3+} јона. То се постиже за различита времена (2—24 часа) интеракције, за различите киселине и различите концентрације.

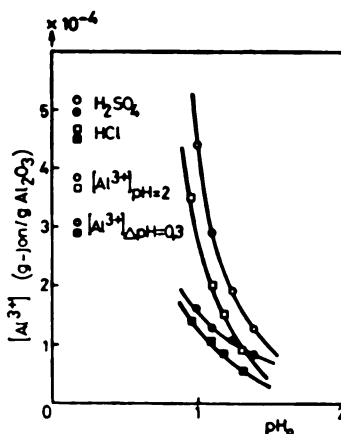
На основу претходног, дошли смо до закључка да се реферисање кинетичких података може извршити на бази, не временских, већ концентрационих односа Al^{3+} и H^+ јона, и зато нас је интересовала вредност приноса Al^{3+} јона у раствору, за мање и веће промене рН. Детаљније, кинетика адсорпције H^+ јона ће бити посебно дискутована⁵.

Зависност концентрације Al^{3+} јона у раствору, добијене при промени рН за 0,3, а која одговара утрошку 50% почетне концентрације H^+ јона, као и концентрације Al^{3+} јона, присутне у раствору након промене његовог рН од pH_0 до $pH_t = 2$, од pH_0 , приказане су на слици 2.

Слика 2. Figure

Концентрација Al^{3+} јона на $pH=2$ и после $\Delta pH = 0,3$ у раствору у зависности од pH_0 .

Dependence of Al^{3+} concentration in the solution, at $pH = 2$ and after $\Delta pH = 0,3$, on pH_0 .



Обе вредности су приближно одређене са дијаграма на сл. 1. Повећање нагиба од 1 до 1,5, односно, добијање пропорционалности $[Al^{3+}] \Delta pH = 0,3$

према $[H^+]_0$ и $[Al^{3+}]_{pH=2}$ према $[H^+]_0^{3/2}$, указује на чињеницу да би узимањем вредности $[Al^{3+}]$ за веће промене pH било могуће добити и њену корелацију са $[H^+]_0$ ($n \geq 2$), што се приближава чистом стехиометријском односу 1 : 3.

Директна пропорционалност $[Al^{3+}]$ и $[H^+]_0$, за интеракцију до 50% промене, важеће линеарне логаритамске изотерме ($\log [Al^{3+}]$ према pH_t), што је очигледно са сл. 1, за мале промене pH (до 2), као и успоравање процеса адсорпције нешто брже од процеса издвајања алуминијума у раствор (сл. 1), после $pH=2^5$, показују да је први ступањ процеса, уствари динамичка еквивалентна интеракција (1 : 1) адсорбованих H^+ јона са површинским ОН групама, које окружују површински изложен алуминијум, и да је адсорпција примаран процес у односу на процес растварања. На почетку вредности растварања суперпонира се ефекат интерстицијалног алуминијума и 0,04% натријума у оксиду No. 1097.

Као мерило равнотеже, у условима постигнутих високих вредности pH_t (3—4), може се употребити однос $[Al^{3+}]_t/[H^+]_t^3$ аналоган стехиометрији 1 : 3, чије вредности, само за мале концентрације киселина, приближно одговарају константи растварања хидроксида⁶. Добијају се следеће вредности те упрошћене константе за нпр. 0,06М НСl и 0,05М H_2SO_4 : $1,94 \cdot 10^8$ и $1,52 \cdot 10^7$, респективно. Сагласно кинетичким ефектима, односно, смањењу брзине процеса и приоритету адсорпције, а што је, обоје, познато за све хетерогене реакције, разматрање равнотеже и одређивање привидне равнотежне константе може се извршити у условима када је постигнута ефективна равнотежа $\Delta[H^+]_{adv.} : [Al^{3+}]$, на $pH_t=2$, пошто се смањена брзина процеса и расподела реагујућих компоненти у раствору и на површини, даље, битно не мењају. Одговарајући однос концентрација Al^{3+} и H^+ јона у раствору према ефективно расположивој адсорбованој количини H^+ јона на површини, која је са њима у равнотежи, дат је следећим изразом, за $pH = 2$,

$$K'_{pH=2} = \frac{[Al^{3+}]_{pH=2} [H^+]_{pH=2}}{\Delta[H^+] - \Delta[H^+]^{3/2}} = \frac{[Al^{3+}]_{pH=2} (1 \times 10^{-2})}{\Delta[H^+] (1 - \Delta[H^+]^{1/2})}$$

где је $\Delta[H^+] = [H^+]_0 - (1 \cdot 10^{-2})$, а величина $\Delta[H^+]^{3/2}$ представља део од укупно адсорбоване количине утрошен за издвајање одређене $[Al^{3+}]$ јона у раствор и њој је приближно еквивалентна. Та вредност за нпр. 0,09М НСl износи $1,90 \cdot 10^{-2}$ што одговара вредности $[Al^{3+}]_{pH=2}$ од $2,00 \cdot 10^{-2}$ узете са дијаграма на сл. 1. Корекциони члан: $1/(1 - \Delta[H^+]^{1/2})$ у односу на прост однос $[Al^{3+}]/\Delta[H^+]$ је последица промењених геометријских услова услед наглог смањења слободне површине, са повећањем количине и акумулирањем адсорбованог H^+ јона на површини оксида. Величина $\Delta[H^+]^{1/2}$ одговара вредности запоседнуте површине θ , односно, $\theta = f(\Delta[H^+]^{1/2})$, што је аналогно Freundlich-овој изотерми. За напред дефинисан концентрациони однос добијају се приближно константне вредности, у целом опсегу примењених концентрација, и оне су дате, за по две концентрације НСl и H_2SO_4 , као и за по једну концентрацију HNO_3 и $H_2C_2O_4$, у табели II. За остале примењене концентрације те вредности су блиске приказаним.

Добијање велике разлике између вредности равнотежне константе процеса растварања оксида (K' на $pH=2$) и константе истог процеса, одређене према стехиометријском односу у условима високих pH -вредности, а која је блиска вредности константе растварања хидроксида⁶, као и добијање одре-

ТАБЛЕ II TABLE

Привидне константе равнотеже на рН 2, према подацима са сл. 1.

*Apparent equilibrium constants at pH = 2,
based on data in Fig. 1.*

Киселина Acid	C (M)	$K'(\text{pH} = 2) \cdot 10^3$
HCl	0,06	2,80
	0,12	5,04
H ₂ SO ₄	0,05	4,79
	0,09	6,84
HNO ₃	0,075	2,82
H ₂ C ₂ O ₄	0,04	3,38

ђене разлике између одговарајућих вредности ΔG° , одговара сличним односима, добијеним при растварању других оксида⁷.

Мала варијација константе K' са променом концентрације система, а коју показује и константа хидролизе Al^{3+} јона⁸, као и мала реадсорпција Al^{3+} јона из раствора, указује на његову знатну улогу у самој равнотежи процеса, док је кинетика процеса његовог издвајања у раствор, у првом реду, одређена хетерогеном интеракцијом H^+ јона са оксидом.

Оптимални опсег рН при раду са системима који у себи садрже алуминијумтриоксид је између 2 и 3,5, јер се мора водити рачуна о његовој, овде приказаној осетљивости према и органским и неорганским киселинама.

Аутори се захваљују С. Кокори и Д. Франку, дипломираним физико-хемичарима, на коришћењем подацима, као и П. Туфегџић, техничком сараднику, на знатној помоћи у експерименталном раду.

S U M M A R Y

KINETIC ASPECTS OF ALUMINA DISSOLUTION IN ACIDS

LUCI A. MIHOVILOVIĆ and SLOBODANKA R. VEJJKOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade
University, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade*

The solubility of alumina in acids (mono and dibasic) is largely determined by the adsorption of H^+ -ions on that solid. An 1 : 1 interaction takes place initially between H^+ -ions and surface $\text{Al}(\text{OH})_3$ complexes, the 3 : 1 stoichiometry being achieved only after very prolonged treatments. Practically, the process is completed at pH = 2, when a transient proportionality between $[\text{Al}^{3+}]$ and $\Delta[\text{H}^+]_{\text{ads}}$ ^{3, 2} is established. Apparent equilibrium constants at pH = 2 were found to range between $3-7 \times 10^{-3}$, in dependence on the surface coverage with H^+ -ions. Thus, the solubility can be rather treated as a heterogeneous reaction between H^+ -ions and alumina, little influenced by the readsorption of Al^{3+} -ions.

(Received 13 April 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", System No. 35, (Teil B), Verlag Chemie, Berlin 1934, str. 97; Lj. Jaćimović, J. Stevanović, S. Veljković, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3625 (1972)
2. E. Wänninen, A. Ringbom, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 308 (1955)
3. Д. Франк, *Дипломски рад*, Природно-математички факултет, Београд 1973
4. С. Кокора, *Дипломски рад*, Природно-математички факултет, Београд 1975
5. У припреми за штампу.
6. K. H. Gayer, L. C. Thompson, O. T. Zajicek, *Can. J. Chem.*, **36**, 1268 (1958)
7. Ch. E. Baes, R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", J. Wiley and Sons, New York 1976
8. E. Grunwald, D. W. Fong, *J. Phys. Chem.*, **73**, 650 (1969).

ERRATA

У раду: С. Н. Рашајски, М. И. Сокић и Ј. Т. Балог, „Одређивање константе брзине реакције термичком методом на средњој температури неизотермског процеса“ свеска 4, стр. 115, поткрајо се неколико грешака које треба исправити:

Страна	Ред	Стоји	Треба
116	9. одоздо	$-m\bar{c}_p dT$	$+m\bar{c}_p dT$
117	4. одозго	dT	$dT \cdot 0$
118	1. одоздо	0,5	0,05
120	таблица II	lit/mol	lit/mol s
121	3. одозго	C_A	C_A^2
123	17. одозго	lit/mol	lit/mol s
124	7. одозго	узети	сузити
	21. одоздо	lit/mol	lit/mol s
	4. одоздо	-почетне вредности	° -почетне вредности

САДРЖАЈ

<i>М. Љ. Михаиловић, Г. Милошевић, А. Миловановић и Ж. Чековић</i> : Вичинално премештање метил-групе са угљеника на угљеник при олово-тетраацетатној оксидацији неких ациклических алкохола*	361
<i>М. Љ. Михаиловић, В. Андрејевић, М. М. Михаиловић и Ј. Миловановић</i> : Стереоселективност при реакцији ендо-5-норборнен-2-карбоксалдехида са неким алкил-магнезијум-халогенидима*	369
<i>И. М. Гујман</i> : Релације између редова везе*	379
<i>Б. К. Аднађевић и Д. Р. Вучелић</i> : Примена сорпције поларних молекула и ВЕТ-ове теорије за одређивање специфичне површине микропорозних сорбената*	385
<i>Ж. Д. Живковић и Б. Добовишек</i> : Кинетика и механизам процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума	393
<i>С. М. Ристић, Ј. М. Баранац, Н. С. Вукелић и Д. Џ. Спирidonовић</i> : Фотохемијско и спектрохемијско проучавање трансформационих реакција моделског једињења флавилијумске хромофоре	401
<i>М. В. Шушић и С. В. Менишус</i> : Електрохемијске особине система $AlBr_3$ —етилбензол— H_2O *	441
<i>М. В. Шушић, Н. А. Петрановић и Д. М. Мимић</i> : Електрохемијско понашање чврстих јонских проводника на бази зеолита*	419
<i>М. Г. Пјешић и Д. Мимић-Гвоздић</i> : Кинетика редукције $Pb(II)$ на живиној електроди*	429
<i>Д. Н. Ђурковић, С. Р. Ђорђевић и Н. Х. Берибак</i> : Електролитичка рафинација сребра	435
<i>Р. Б. Поповић и К. И. Никוליћ</i> : Кондуктометријско одређивање соли берберина	443
<i>Л. А. Миховиловић и С. Р. Велјковић</i> : Кинетички аспекти растварања Al_2O_3 у киселинама (Белешка)	449

* На страном језику

CONTENTS

<i>M. Lj. Mihailović, G. Milošević, A. Milovanović and Čeković</i> : Vicinal Methyl Shift From Carben to Carbon in the Lead Tetraacetate Oxidation of Some Acyclic Alcohols	361
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, M. M. Mihailović and J. Milovanović</i> : Stereoselectivity in the Reaction of endo-5-Norbornene-2-Carboxaldehyde with Some Alkylmagnesium Halides	369
<i>I. M. Gutman</i> : Relations Between Bond Orders	379
<i>B. K. Adnadević and D. R. Vučelić</i> : Use of Sorption of Polar Molecules and the B.E.T. Theory for Determination of Specific Surface Areas of Microporous Sorbents	385
<i>Ž. D. Živković and B. Dobovišek</i> : Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Magnesium Basic Carbonate*	393
<i>S. M. Ristić, J. M. Baranac, N. S. Vukelić and D. Č. Spiridonović</i> : Photochemical and Spectrochemical Investigation of the Transformation Reactions of a Model Compound for the Flavylum Chromophoric System*	401
<i>M. V. Šušić and S. V. Mentus</i> : Electrochemical Properties of the $AlBr_3$ — Ethylbenzene — H_2O System	441
<i>M. V. Šušić, N. A. Petranović and D. M. Mimić</i> : Electrochemical Behaviour of Solid Ionic Conductors Based on Zeolites	419
<i>M. G. Pješčić and D. Mimić-Gvozdić</i> : Kinetics of $Pb(II)$ Reduction at a Mercury Electrode	429
<i>D. N. Đurković, S. R. Đorđević and N. H. Beribak</i> : Electrolytic Refining of Silver*	435
<i>R. B. Popović and K. I. Nikolić</i> : Conductometric Determination of Berberine * Salts	443
<i>L. A. Mihovilović and S. R. Veljković</i> : Kinetic Aspects of Alumina Dissolution in Acids (Note)*	449

* In Serbo-Croatian with English abstracts

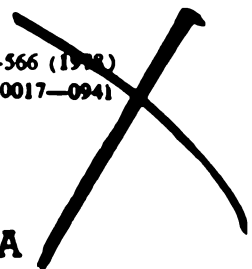
Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Phys. Sci.
QD
1
S77

Српско хемичко друштво

GHDBAX 43 (8) 457-566 (1978)
YU-ISSN 0017-0941



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕСКА 8 NO

PHYSICAL SCIENCE
MAR 13 1980
LIBRARY



1978

Гласник Хемичкој друштва Београд је гласило Српској хемичкој друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетског у Београду, Новом Саду и Крајувцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТВФАНОВИЋ, М. СТВФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. БОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. БЕЛАП и В. ШЕЉПАНОВИЋ

ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

ПАВЛЕ САВИЧ

Сербская Академия наук и искусства, 11001 Белград

и

ДРАГАН В. ТРИФУНОВИЧ

Математический институт, Кнез Михаилава 35, 11000 Белград

(Поступило в редакцию 5 июня 1978)

В статье изложены теоретические аспекты поведения материалов под высокими давлениями. Эта теория базируется на выталкивании электронов из атомов материала, подвергнуто высоким давлениям. Сделана попытка теоретически, на основе дискретной природы электронной оболочки, объяснить экспериментально полученные скачкообразные изменения плотности материалов под высокими давлениями. Показана связь между энергией, температурой системы, массой и радиусом.

П. Бриджмен (P. Bridgman), один из пионеров в исследовании материалов в области физики высоких давлений, первый заметил скачкообразные переходы плотности материалов, подвергавшихся высоким давлениям (компримированный, сжатый, образец). Изучая химические элементы в чистом виде (Rb, K, Ba, Sr, ...) он и у них заметил резкие изменения (скачки) плотности, определяя эти изменения посредством измерения объема. На рис. 1. показаны полученные Бриджменом экспериментальные результаты, свидетельствующие о быстроменяющейся плотности¹. Как и в случае графита и алмаза, сжатие объема Бриджмен объяснял переупаковкой атомов, иначе говоря, их пергруппировкой, при действии высокого давления на небольшой объем. Как известно, это явление названо полиморфностью, ею и объяснял Бриджмен экспериментальным путем полученные данные. В той области в которой он мог проводить свои эксперименты ($p \leq 10^5 \text{ кг/см}^2$) это объяснение на наш взгляд оправдано, поскольку эта область давлений приводит к энергии, находящейся ниже предела потенциала резонанса и ионизации исследуемых элементов. В этом исследовании исключением является цезий, ибо его плотность увеличивается вдвое при давлении $p = 40\,000 \text{ кг/см}^2$. Для того, чтобы объяснить это явление, Э. Ферми (E. Fermi) порекомендовал Р. Штернгеймеру (M. Sternheimer) для своей докторской диссертации исследовать переход электрона с s на p уровень у цезия, поскольку у этого элемента, p уровень незаполнен. Подобного рода переходы у других элементов, например, кальция, изучали А. Капустинский и другие. Следовательно, там где возможно наличие свободных уровней возможны и переходы. Однако все это спорадические случаи, поскольку давление может действовать на любой материал, следовательно, и на любой элемент. Очевидно, компрессия, иначе говоря, действие высоких давлений на элементы, должна по своему характеру быть общим явлением, а не чем-то что связано с небольшим числом привилегированных элементов. Об этом общем, глобальном, поведении

каждого материала под высоким давлением, возникающим в объеме огромных масс, таких как небесные тела, говорится в теории Савич-Кашанин.

В данном случае, к изучению поведения материалов при высоких давлениях, мы подходим с точки зрения теории, которую под тем же названием разрабатывали в течение последних пятнадцати лет П. Савич и Р. Кашанин. В основу этой теории заложена гипотеза Савича о нарушении электронного строения атомов в материале, под действием давления, которое в состоянии вызывать перемещение электронов из атомной оболочки, и которое, достигнув какого-то предела, в состоянии вытолкнуть электрон из его орбиты, из оболочки атома. Поскольку прерывистый распад электронов в атоме определен принципом Паули (W. Pauli, 1925 г.), дислоцирование электрона и его выход из орбиты осуществляется при таких давлениях, т.е. энергиях, которые отвечают резонансным или ионизационным потенциалам соответствующих атомов.

Благодаря этой гипотезе, объясняющей явления при сжатии материала, открываются новые возможности анализа свойств материалов и их прогнозирование. Установлением корреляции между параметрами макро-состояния и характерными величинами, определенными микроструктурой (потенциалы резонанса и ионизации, атомные веса A , нулевые объемы \bar{V} и пр.), можно получить количественные выражения (математические модели) в которых нет арбитражных коэффициентов. Иными словами, универсальные характеристики атомного строения определяют поведение материала в состав которого входят эти элементы если на материал действуют большие изменения температуры и давления.

Начнем с простого примера испарения какого-нибудь металла, допустим ртути, серебра или любого другого. Экспериментальные данные показывают, что пар металла является изолятором, в то время как этот же самый пар в сгущенном виде является металлом-проводником первого ряда. Известно, что ток в проводниках первого класса переносят свободные электроны. Следовательно, самой конденсацией пар металла из изолятора превращается в проводника первого класса. С точки зрения строения, в системе частиц имеет место переход из состояния свободного движения частиц в состояние, при котором частицы встроены в кристаллическую решетку, что представляет собой своего рода „замораживание“ или ограничение их свободного движения. Это означает, что за счет утраты кинетики движения появляется избыток потенциальной энергии в системе и внутреннее давление, как качественно новое свойство системы. В таком случае, металл можно считать системой частиц, которая под действием внутреннего давления высвобождает электроны, превращая тем самым металлы в проводники первого класса.

Такой взгляд на процессы металлопроводности, который является одним из вариантов всеобщей концепции о поведении материалов при высоких давлениях, изложен в книге Савича².

Не будем говорить о глобальном поведении системы частиц больших масс, какими являются небесные тела. Здесь же наши рассуждения ограничены областью лабораторных возможностей, причем особое внимание посвящено рассмотрению материалов под действием высоких давлений, иначе говоря, образованию многофазных систем, в результате действия давлений на материал.

Давление в лабораторных условиях достигается с помощью прессы и с помощью ударных волн взрыва при химических реакциях. Первый вид давления мы называем статическим, поскольку он постоянно и со всех сторон действует на исследуемый образец. Второй вид давления, т.е. давление в результате ударной волны взрыва, мы называем динамическим давлением, приводящим к адиабатическим изменениям в исследуемом материале. В том случае когда и то и другое давление достигает значения, превышающего критическое (и при котором разрушается образец), их действие необратимо иначе говоря они вызывают необратимые изменения в электронной оболочке. Наше внимание было сосредоточено в первую очередь на действие статического давления.

Предположим, что образец в прессе — куб, грань которого составляет 1 см. В таком случае на две противоположные плоскости будет действовать одинаковое статическое давление p_i . Суммарное давление на обеих плоскостях мы называем компрессией P_i . Получается:

$$P_i = 2p_i \quad (1)$$

Под термином циркумпрессия нами подразумевается совокупное давление на все остальные плоскости:

$$Y_i = 4p_i \quad (2)$$

и в таком случае очевидна связь между компрессией и циркумпрессией:

$$Y_i - 2P_i = 0.$$

Поскольку по мере увеличения давления в образце объем V_i уменьшается, мы можем написать:

$$\frac{dP_i}{dV_i} < 0$$

и в таком случае модуль компрессии при плотности σ_i :

$$K_i = -V_i dP_i/dV_i, \quad (3)$$

всегда положителен $K_i > 0$, для всех случаев эксперимента. Аналогично, модуль циркумпрессии мы определяем как двойное значение модуля компрессии и получаем уравнение:

$$2K_i = -V_i dY_i/dV_i$$

Знаком i обозначаем порядковый номер фазы (направляясь от поверхности образца к его центру); если в i -той фазе микроструктуры образца начальное значение обозначим индексом „0“ а конечное „*“, то в соответствии с (3) получим соотношение:

$$K_i^* = \chi K_i^0 \quad (4)$$

где: $\chi = 10,09$ для четной фазы а $\chi = 0,35$ для нечетной фазы. Следовательно, модуль компрессии, включающий взаимозависимость давления и объема, имеет различные значения в начале и в конце фазы, причем, в четной фазе $K_i^* > K_i^0$, и наоборот, в нечетной фазе: $K_i^* < K_i^0$.

Будем полагать, что образец материала со всех сторон подвергается одинаковому статическому давлению. По мере роста давления p_i возрастает

и плотность образца σ_1 , стало быть, все большее число атомов заполняют один и тот же объем. Если в начале плотность материала была σ_0 , то под действием давления в прессе она составит σ_p . При плотности σ_0 , объем образца был $V_0 \text{ см}^3$ N_0 атомов, в то время как при плотности σ_p то же самое число атомов N_0 поместится в объеме $V_p \text{ см}^3$. Получается, что:

$$V_p < V_0, \quad \sigma_p > \sigma_0.$$

Для того, чтобы упростить наш пример, предположим, что образец состоит из одного только химического элемента, с атомным весом A . При температуре абсолютного нуля 0°K A -граммов какого-то элемента занимает так наз. нулевой объем \bar{V} . Это значит, что в $\bar{V} \text{ см}^3$ при 0°K имеется Авогадро число атомов N . Если образец охлажден до температуры 0°K атомы этого элемента будут находиться на наименьшем расстоянии друг от друга, которое может быть достигнуто охлаждением. В таком случае атомные оболочки соприкасаются периферийными электронами. Если на охлажденный таким образом образец действует высокое давление, периферийные электроны действуют друг на друга силой отталкивания и из этого состояния могут либо перейти на какой-нибудь свободный уровень в оболочке своего атома, если такой уровень существует, либо — и это чаще всего имеет место — переходя на более высокие уровни они вызывают ослабление связи с атомом и под определенным давлением выходят из орбиты в качестве свободных частиц. Таким образом в теории Савич — Кашанин объясняется поведение материала при высоких давлениях.

В результате вытеснения электрона на более высокий уровень или его высвобождения из атомной оболочки, ближайшие атомы приближаются, сокращая то расстояние между собой, на котором они находились при температуре 0°K , вследствие чего увеличивается плотность образца. Поскольку электроны в атомах находятся в слоях, т.е. они образуют структуру в соответствии с принципом Паули, изменение плотности вследствие электронных переходов проходит резко, скачкообразно. Это показывают и первые экспериментальные диаграммы Бриджмена (рис. 1).

1. ГИПОТЕЗА И ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ САВИЧ-КАШАНИН

Теория о поведении материалов при высоких давлениях основывается на гипотезе, которую Савич огласил еще в 1960 году⁴ и положениях, которые Савич и Кашанин огласили в первой монографии³.

1. Высокое давление, действуя на атомы материала образца в прессе, приводит к смещению электронов на более высокие энергетические уровни и к их выходу из атома.

На этом месте встает необходимость определения порядка величин статического давления в прессе о котором идет речь в теории Савич—Кашанин. При высоких давлениях в прессе, применяющихся при исследовании материалов в соответствии с этой теорией, подразумеваются давления, при которых нарушается строение электронной оболочки атома, иначе говоря, давления, вызывающие появление энергии, большей, или, по крайней мере, равной потенциалу резонанса, следовательно, ионизации.

В более поздней работе Савича и Капанина⁵ показан способ математического определения выпуска электрона при скачке из одной (i) в следующую фазу ($i+1$), иначе говоря, точного определения неионизированных слоев.

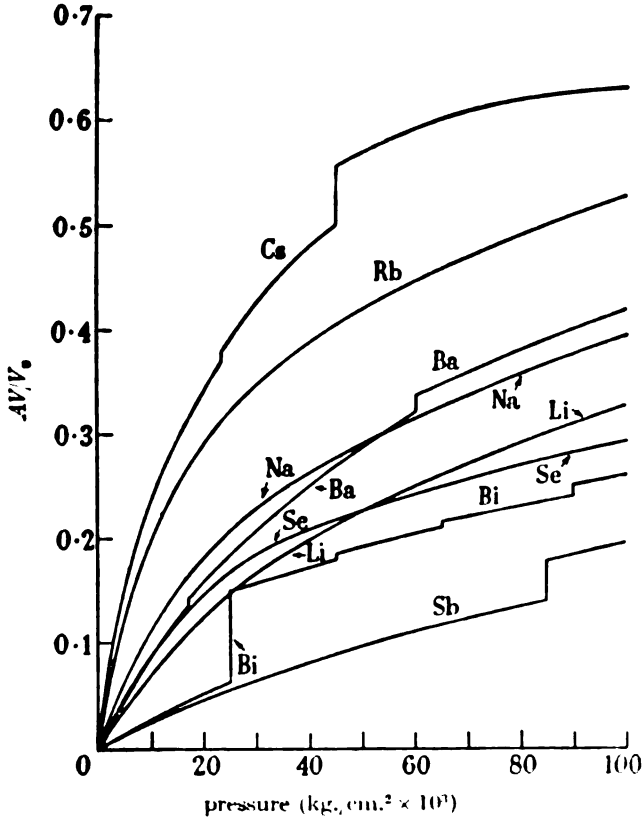


Рис. 1. Зависимость относительных объема и давления при комнатной температуре (эксперименты Бриджмена).

Если E_I — первый потенциал ионизации а \bar{V} нулевой объем модели атома образца материала в прессе, то из соотношения:

$$X_I = \frac{3}{\log 2} \log (1 + 0,0593 E_I \bar{V}^{1/3}), \tag{5}$$

получаем фазу в которой имеет место выделение электрона, иначе говоря, момент когда модельный атом теряет свою внешнюю оболочку с n -тым числом электронов, причем:

$$n = i + 1 \tag{6}$$

В данном случае число фазы i максимальное целое число от X_I :

$$i = [X_I]$$

Например, если атомный вес исследуемого в прессе материала $A=26,5$ то для этого материала $\bar{V}=6,0 \text{ см}^3$ и $E_I=5,986 \text{ эв}$. Из соотношения (5) получается, что $X_I=2,4522$, следовательно $i=[X_I]=2$ и число электронов $n=2+1=3$. Итак, выпуск этих трех электронов происходит при переходе (скачке) из фазы 2 в фазу 3. На этом основании можно сделать вывод, что материал, под действием высокого давления, начиная с третьей фазы приобретает характер плазмы (ионизированное состояние материала).

Интересно будет, в тот момент когда это технически будет осуществимо, применить высокие статические давления порядка величины нескольких сот тысяч атмосфер и подтвердить гипотезу Савича, подвергая Be^7 соответствующему давлению и исследовать влияние этого давления на период Be^7 К-захвата. Были попытки определить с помощью Be^7 изменение периода К-захвата и функцию его химической связи в соединениях бериллия, что, в частности, исследовал Буше (R. Bouchez) и др.⁸, также как и в ионизированном состоянии⁷. Такой эксперимент имел бы решающее значение для самой гипотезы о выбросе электрона под действием высокого давления в материале. Изменение плотности под действием давления и смещение энергетических электронов на более высокие уровни предоставляет возможность применения высоких давлений, как нового фактора возбуждения, также как и контроля за материалом в высоко конденсированных состояниях путем спектрального анализа.

2. Продолжая наши рассуждения о смещении электронов в материале при высоких давлениях, приходим к выводу, что плотность материала, т.е. число атомов на единицу объема, должна меняться резко, скачкообразно (прерывистость плотности). Она при этом получила следующий вид:

$$\rho = \rho_0 2^\varphi, \quad \rho_0 = 4/3 \text{ (г см}^{-3}\text{)} \quad (7)$$

где ρ — средняя плотность материала, φ — функция, выражающая взаимодействие электронных оболочек компримированного материала. Нам не известна эксплицитная форма функции φ , однако мы постулируем, что она должна иметь значение целых чисел на местах прерывистости вследствие распределения электронов в атомной оболочке.

3. Если будет достигнуто упомянутое выше статическое давление порядка нескольких сот тысяч атмосфер, приводящее к дислоцированию электронов, то подвергавшийся такому давлению материал будет **р а с с л а и в а т ь с я**.

При непрерывном усилении давления p плотность σ меняется постепенно, начиная с какого-то исходного значения σ_i до значения $\sigma_i^* > \sigma_i^0$, после которого наблюдается скачкообразное изменение, и плотность материала увеличивается в два раза (как в случае цезия в экспериментах Бриджмена). Из этого непосредственно вытекает, что при определенных значениях давления происходит расслоение материала когда плотность материала находится в границах от σ_i^0 до σ_i^* и уже в последующем состоянии от σ_{i+1}^0 до σ_{i+1}^* плотности становятся неодинаковыми. Это расслоение вызывает и в материале, который первоначально был однородным (химический элемент), различные качественно новые характеристики. В начале главы, в качестве примера, нами приведены были качественные изменения электропроводности пара металла и металлического состояния. Это качественно различные свойства и при одинаковом химическом составе (когда мы имеем дело с одним

и тем же элементом при различных параметрах состояния). Если говорить обобщенно, то можно сказать, что действие давления, вследствие нарушения электронного строения атомных оболочек, приводит к образованию полнфазных систем даже в первоначально гомогенном материале. В центре больших масс какими являются небесные тела материал находится под огромным давлением в результате собственного веса, поэтому расслоение огромных масс является закономерным следствием нарушения атомных оболочек в столь сгущенном материале. Следовательно, неравномерность плотности образуется выше упомянутым способом, смещением электронов при давлении такого порядка величины когда и речи быть не может о полиморфии, т.е. о перегруппировке атомов и новой упаковке.

4. Конечную плотность θ -фазы называем критической плотностью σ_0^* . Если считать, что такая плотность имеет то значение, которое элемент имеет при появлении внутреннего давления, когда атомы теряют свободу движения и вступают в непосредственное взаимодействие друг с другом, то это значение составит приблизительно одну треть плотности при 0°K . Следовательно:

$$\sigma_0^* = \frac{1}{3} \bar{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{A}{V}, \quad (8)$$

где $\bar{\sigma}$ — плотность при 0°K .

5. Максимальная плотность материала в последующей фазе $(i+1)$ составляет двойное значение максимальной плотности предыдущей фазы (i) , иначе говоря:

$$\sigma_{i+1}^* = 2 \sigma_i^* \quad (9)$$

что прямо вытекает из закона плотности (7).

6. Нулевой объем \bar{V} является средним арифметическим начального и конечного объемов второй фазы $(i=2)$

$$\frac{1}{\bar{\sigma}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sigma_0^*} + \frac{1}{\sigma_2^*} \right) \quad (10)$$

Это прямо приводит к необходимости разграничения анализа давления: на анализ процессов в фазе до нулевого объема (следовательно, при температуре 0°K) и на анализ процессов в фазе от нулевого объема.

7. Энергетическая многослойность строения электронной оболочки и в этой связи скачкообразные изменения плотностей при высоких давлениях приводят к скачкообразным изменениям накопленной энергии:

$$E = \epsilon^2 a,$$

следовательно:

$$E = 14,40/r \quad (11)$$

где $a = 10^{-8}r$ радиус действия атомов при плотности σ_ϵ и ϵ элементарный заряд электрона.

7.1. Накопленная энергия в условиях нулевого объема (критическая энергия) определяется при помощи:

$$E_0^* = \frac{14,40}{r_0^*} \quad (12)$$

где $r_0^* = 0,8539 \sqrt[3]{\bar{V}}$. Например, в случае железа, чей нулевой объем \bar{V} составляет $7,05 \text{ см}^3$, посредством (12) определяем радиус действия $r_0^* = 1,64 \text{ \AA}$ и значение критической накопленной энергии $E_0^* = 8,79 \text{ эв}$.

7.2. Максимальное значение энергии в конце i - фазы равно геометрическому среднему значению начальных энергий i - й и $(i+1)$ -той фазы

$$E_i^* = \sqrt{E_i^0 E_{i+1}^0} \quad (13)$$

Более подробно о положениях 6 и 7 в монографии 3.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛОВ

Материал, исследуемый в условиях высоких давлений, может находиться в двух видах: в виде чистого химического элемента (опыты Бриджмена) или, чаще, в виде смеси нескольких элементов или соединений.

В первом случае, когда материал образца в прессе представляет собой один химический элемент, состав материала для теоретических рассмотрений в данной работе определен всем данными атома этого элемента; какими являются атомный вес A , нулевой объем \bar{V} , потенциал ионизации E_I , также как и прочими физико-химическими характеристиками.

При теоретическом анализе процессов в материале, подвергающемся высокому давлению, всегда можно полагать, что исследуемый в прессе образец изготовлен из одного химического элемента, с заданными характеристиками атома:

$$(A, \bar{V}, E_I, \dots)$$

Если же образец представляет собой смесь химических элементов ϵ_k соответственно:

$$\epsilon_1(A_1, \bar{V}_1, n_1, \dots), \epsilon_2(A_2, \bar{V}_2, n_2, \dots), \dots, \epsilon_k(A_k, \bar{V}_k, n_k)$$

то посредством правила смеси

$$\frac{1}{A} = \frac{n_1}{A_1} + \frac{n_2}{A_2} + \dots + \frac{n_k}{A_k}$$

$$\bar{V} = \left(n_1 \frac{\bar{V}_1}{A_1} + n_2 \frac{\bar{V}_2}{A_2} + \dots + n_k \frac{\bar{V}_k}{A_k} \right) A \quad (14)$$

$$n_1 + n_2 + \dots + n_k = 1$$

образец опять-таки можно рассматривать одним химическим элементом ($A, \bar{V}, E\dots$) которого в данном случае мы именуем модель-атомом материала.

Итак, если материал является смесью различных элементов и состав этой смеси известен (A, \bar{V}, E_i, \dots), то после расчета A, \bar{V} из (14), мы в теории опять-таки считаем, что имеем дело с материалом из одного элемента с атомным весом A и нулевым объемом \bar{V} .

Средний атомный вес A материала является неизменной величиной. Это означает, что атомный вес не зависит от места в образце и не меняет значение в течение действия высоких давлений.

Из всего что было сказано вытекает, что неравномерность плотности и образование фаз (расслоение) в материале имеют место при высоких давлениях и в том случае когда состав материала образца не меняется, ибо они являются характеристиками микроструктуры атома, предопределяющими макроскопическое поведение материала при высоких давлениях.

3. ПЛОТНОСТЬ МАТЕРИАЛА

В материале, после расслоения (i -фазы) под действием высоких статических давлений, возможно в соответствии с теорией Савич-Кашанин количественно определить значение плотностей на местах их неравномерного распределения, введением вспомогательного параметра $\alpha > 1$ значение которого зависит от порядкового номера i -фазы, и это мы обозначаем как $\alpha = \alpha(i)$ или проще α_i . В данном случае мы покажем, что этот параметр может иметь два значения:

$$\alpha_i = \begin{cases} 5/3, & \text{нечетное } i \\ 6/5, & \text{четное } i \end{cases} \quad (15)$$

Поскольку начальная (0) и конечная (*) плотности материала в i -й фазе неодинаковы $\sigma_i^0 < \sigma_i^*$, вводим параметр $\alpha_i > 1$ и получаем:

$$\sigma_i^* = \alpha_i \sigma_i^0 \quad (16)$$

и в последующей фазе ($i+1$ -й фазе) получим: $\sigma_{i+1}^* = \alpha_{i+1} \sigma_{i+1}^0$ Ввиду того, что из Савича закономерности о плотностях (7) получается, что $\sigma_{i+1}^* = 2 \sigma_i^*$ то (16) получает вид:

$$\sigma_{i+1}^0 = \frac{2}{\alpha_{i+1}} \sigma_i^*$$

И поскольку

$$\sigma_{i+1}^0 = \alpha_i \sigma_i^*$$

приходим к тому что

$$\alpha_i \alpha_{i+1} = 2 \quad (17)$$

Если мы в данном случае воспользуемся предположением о нулевом объеме (10), то получим:

$$\bar{\sigma} = \frac{2 \sigma_2^*}{1 + \alpha_2} = \frac{8 \sigma_0^*}{1 + \alpha_2}$$

Так как в нулевом объеме $\bar{\sigma} = 3 \sigma_0^*$ (8), сопоставлением получаем: $8/(1 + \alpha_2) = 3$ из этого следует, что $\alpha_2 = 5/3$. В соответствии с (17) получается, что $\alpha_3 = 6/5$ и что:

$$\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_5 = \dots = 6/5$$

$$\alpha_2 = \alpha_4 = \alpha_6 = \dots = 5/3$$

В тех случаях когда давление в материале непрерывно увеличивается, плотность будет увеличиваться скачкообразно, при переходе от одной фазы к другой $i=1,2,3,\dots$. В случае i -фазы получается, что (3)

$$\sigma_i^* = 2 \sigma_{i-1}^* = 2^i \sigma_0^*, \quad \sigma_i^0 = \alpha_i^{-1} \sigma_i^* \tag{18}$$

или

$$\sigma_{i+1}^* = 2 \sigma_i^*, \quad \sigma_{i+1}^0 = \alpha_i \sigma_i^* \tag{19}$$

где α_i имеет значение из (15).

Изменение плотности материала в точках неравномерностей схематически можно представить ступенчатой диаграммой (каскады), как это сделано на рис. 2. Способ эффективного определения плотности на местах неравномерного ее распределения показан на следующем примере.

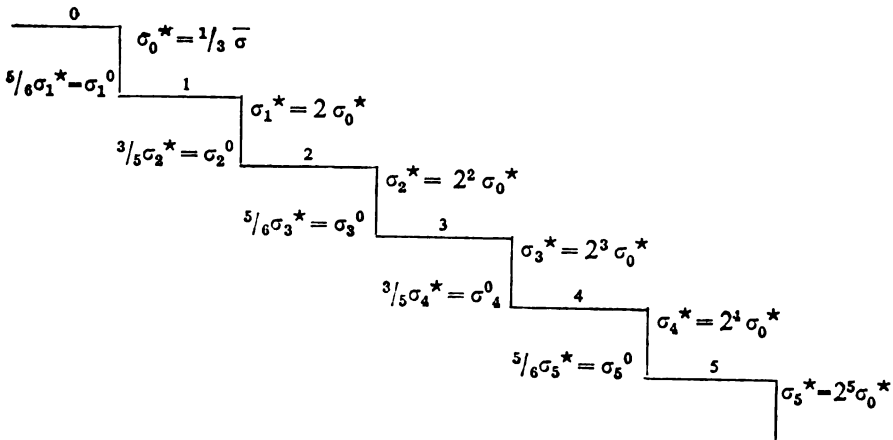


Рис.2. Ступенчатая диаграмма (каскад) изменения плотности материала на местах неравномерностей в фазах.

Допустим, что образец материала изготовлен из одного химического элемента, скажем цезия, и что он подвергается высоким статическим давлениям. Ввиду того, что атомный вес цезия $A = 132,91$ и нулевой объем

$\bar{V} = 65,9 \text{ см}^3$, плотность цезия при нулевом объеме $\bar{\sigma} = A/\bar{V} = 2,0169 \text{ г см}^{-3}$, в то время как значение критической плотности составляет $\sigma_0^* = \bar{\sigma}/3 = 0,6723 \text{ г см}^{-3}$. После образования 0-фазы, до нулевого объема остается первая фаза ($i=1$) и часть второй фазы ($i=2$), В соответствии с (18) и (19) для первой фазы:

$$\sigma_1^0 = \alpha_0 \sigma_0^* = \frac{5}{3} \sigma_0^* = \frac{5}{9} \sigma = 1,1205 \text{ г см}^{-3}$$

$$\sigma_1^* = 2 \sigma_0^* = \frac{2}{3} \sigma = 1,344 \text{ г см}^{-3}$$

В начале второй фазы плотность цезия составляет:

$$\sigma_2^0 = \alpha_1 \sigma_1^* = \frac{6}{5} \cdot \frac{2}{3} \sigma = \frac{4}{5} \sigma = 1,6135 \text{ г см}^{-3}$$

После нулевого объема, фаза $i=2$ имеет конечную плотность;

$$\sigma_2^* = 2 \sigma_1^* = \frac{4}{5} \sigma = 2,6893 \text{ г см}^{-3}$$

Дальнейшим использованием (18) и (19) получаем все необходимые плотности цезия в начале и в конце фаз, что показано в таб. 1.

ТАБЛИЦА 1

Изменение плотности цезия на местах неравномерностей

Цезий		$A = 132,91$	$V = 65,9 \text{ см}^3$
$\bar{\sigma} = 2,017 \text{ г см}^{-3}$		$\sigma_0^* = 0,672 \text{ г см}^{-3}$	
Фаза	σ_i^0	σ_i^*	
	г см^{-3}		
1	1,120	1,345	
2	1,613	2,689	
3	4,482	5,378	
4	16,454	10,756	
5	17,928	21,512	
6	25,816	43,024	
7	71,711	86,048	
	и т.д.	и т.д.	

4. ОБЪЕМ МАТЕРИАЛА

Изменение объема материала $V (\text{см}^3)$, которое по своему характеру также является неравномерным, можно определить непосредственно из уравнений плотности материала на местах неравномерного ее распределения (18) и (19). Ввиду того что атомный вес A является инвариантом, не зави-

сящим от процессов, проходящих в материале под действием высоких давлений, из критической плотности в нулевом объеме:

$$\sigma_0^* = \frac{1}{3} \bar{\sigma},$$

получаем, что

$$\frac{A}{V_0^*} = \frac{1}{3} \frac{A}{\bar{V}}$$

из этого следует:

$$V_0^* = 3 \bar{V}. \tag{20}$$

Примерно тем же способом из (18) и (19) получаем:

$$V_i^* = 2^{-i} V_0^*$$

и

$$V_i^* = \alpha_i V_i^* = \alpha_i 2^{-i} V_0^*$$

значение α_i в данном случае равно его значению в (15).

Скачкообразное изменение объема можно также изобразить в виде ступенчатой диаграммы (каскада) как и на рис. 3.

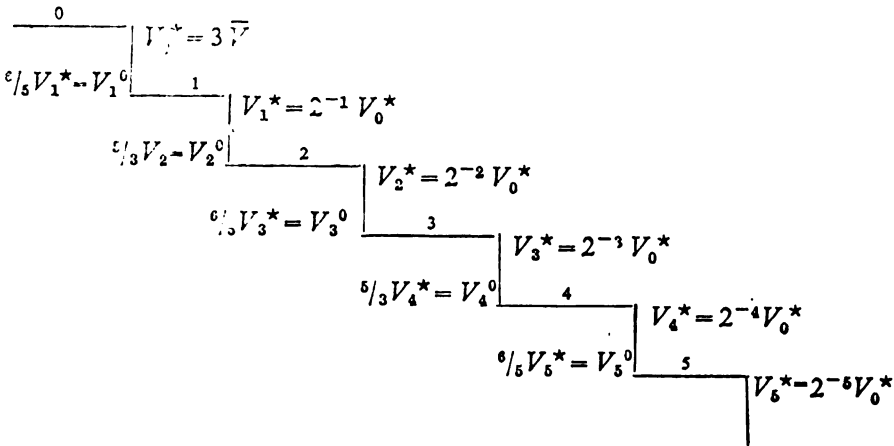


Рис. 3. Ступенчатая диаграмма (каскад) изменения объема на местах неравномерностей в фазах.

В таб. 2. показаны изменения объема цезия на местах неравномерностей, причем:

$$V_0^* = 3 \bar{V} = 197,7 \text{ см}^3.$$

ТАБЛИЦА 2

Изменение объема цезия на местах неравномерностей

Цезий $A = 132,91$ $V = 65,9 \text{ см}^3$ $V_0^* = 197,7 \text{ см}^3$		
Фаза	V_i^0	V_i^*
	см ³	
1	118,620	98,850
2	82,375	49,425
3	29,655	24,713
4	20,594	12,356
5	7,414	6,178
6	5,148	3,089
7	1,853	1,545
	и т.д.	и т.д.

5. НАКОПЛЕННАЯ ЭНЕРГИЯ

Принимая во внимание то обстоятельство, что накопленная энергия E (11) представляет собой потенциальную энергию атома, образующуюся вследствие дислоцирования электрона под действием давления на материал, ясно, что значениям энергии в начале и в конце фазы (когда возникают резкие изменения плотности и других свойств материала) должны отвечать определенные потенциалы электронных уровней. Иными словами, если свойства материала резко изменились, (новое качество) это значит, что достигнут либо потенциал резонанса либо потенциал ионизации данных атомов в материале.

На основании формулы для энергии (11) и положения (13) получаем выражение для накопленной энергии на местах неравномерного распределения:

$$E_i^* = 2^{i/3} E_i^*, \quad E_i^0 = \alpha_i^{-1/3} E_i^* \quad (23)$$

или

$$E_{i+1}^* = 2^{1/3} E_i^*, \quad E_{i+1}^0 = \alpha_i^{1/3} E_i^* \quad (24)$$

где E_0^* и α_i имеют те же значения что в (12) и (15).

Следовательно, изменение энергии под действием постоянно растущего давления начинается с какого-то значения E_0^* характерного накопленной энергии, когда появляется когезионное действие внутреннего давления на атомы, и далее в соответствии с закономерностями (23) и (24).

По гипотезе о смещении электронов и их выхода из атомных оболочек в материале под действием высоких давлений, любой характерный для этого перемещения потенциал (резонанс или ионизация) должен проявиться помимо прочего и в виде характерной энергии в каскадной схеме изменения энергии на местах неравномерного распределения. Итак, ни один переход

электрона с одного уровня на другой, будь он резонансным или ионизированным, не может быть осуществлен в течение фазы, а только в начале или в конце при резких изменениях физико-химических свойств материала.

При применении связей (23) и (24) для расчета некопленной энергии наиболее целесообразным представляется после определения энергии E_0^* , E_1^* и E_2^* просто применить алгоритм:

$$\begin{aligned} E_3^* &= 2 E_0^*, & E_4^* &= 2 E_1^*, & E_5^* &= 2 E_2^* \\ E_6^* &= 4 E_0^*, & E_7^* &= 4 E_1^*, & E_8^* &= 4 E_2^* \\ E_9^* &= 8 E_0^*, & E_{10}^* &= 8 E_1^*, & E_{11}^* &= 8 E_2^* \\ \dots & & \dots & & \dots & \\ \dots & & \dots & & \dots & \end{aligned}$$

Поскольку у цезия $A=132,91$ и $\bar{V}=65,9 \text{ см}^3$, то в соответствии с (12) радиус действия $r_0^* = 3,45 \text{ \AA}$ а критическая накопленная энергия $E_0^* = 4,17 \text{ эв}$. Из (23) получаем:

$$\begin{aligned} E_1^* &= 2^{1/3} E_0^* = 5,254 \text{ эв} \\ E_2^* &= 2^{2/3} E_0^* = 6,619 \text{ эв}. \end{aligned}$$

Дальше, в соответствии с упомянутой схемой и связью (23) получаем значения накопленных энергий для цезия. Эти значения показаны в таб. 3.

ТАБЛИЦА 3

Изменение накопленной энергии у цезия на местах неравномерностей

Цезий $A=132,91$ $\bar{V}=65,9 \text{ см}^3$ $r_0^*=3,45 \text{ \AA}$ $E_0^*=4,17 \text{ эв}$		
Фаза i	E_i^0	E_i^*
	эв	
1	4,945	5,254
2	5,583	6,619
3	7,849	8,340
4	8,863	10,508
5	12,460	13,239
6	14,069	16,860
7	19,779	21,015
	и т.д.	и т.д.

6. Д А В Л Е Н И Е

Давление p действующее на какой-то материал меняется непрерывно в отличие от скачкообразных изменений других величин (плотности, энергии, объема и др.), о которых уже шла речь. Стало быть, если давление p меняется

с p_1 до $p_2 > p_1$, оно должно иметь все значения в диапазоне p_1 и p_2 . Значит, давление в конце i -той фазы p_i^* равно давлению в начале $(i+1)$ -й фазы p_{i+1}^0 , т.е.

$$p_i^* = p_{i+1}^0,$$

для каждого значения $i=1,2,3\dots$

На основании теории о поведении материалов под высокими давлениями могут быть получены математические выражения для давления в зависимости от переменных величин в образце исследуемого материала. Таким путем можно эффективно определить величину давления в начале и в конце каждой фазы, установить функциональную зависимость $p = p(\sigma)$ и т.д.

6.1. Давление в начале и в конце фазы

Как уже было сказано (§4), при переходе из i -той в $(i+1)$ фазу материала, имеет место скачкообразное изменение объема от V_i^* до V_{i+1}^0 . В ходе этого процесса, если давление достаточно велико, чтобы вызвать выход электрона из оболочки атома, работа $p_i^* \delta V$ давления составит:

$$p_i^* (V_i^* - V_{i+1}^0) = p_i^* V_i^* \left(1 - \frac{V_{i+1}^0}{V_i^*}\right).$$

и поскольку удовлетворено условие:

$$V_{i+1}^0 = \alpha_i^{-1} V_i^*$$

где значение α_i равно значению в (15), конечное уравнение для работы давления в конце i -той фазы получает следующий вид:

$$p_i^* (V_i^* - V_{i+1}^0) = (1 - \alpha_i^{-1}) p_i^* V_i^* \tag{25}$$

Работа давления в материале приводит к увеличению накопленной энергии на $\delta E = E_{i+1}^0 - E_i^*$, и в пересчете на грамматом элемента эта энергия составит:

$$N \delta E = N (E_{i+1}^0 - E_i^*),$$

и после применения соотношений (23) и (24) получаем

$$N (E_{i+1}^0 - E_i^*) = \frac{N \epsilon^2}{a_i} (\alpha_i^{1/3} - 1). \tag{26}$$

Согласно равенству $p_i^* \delta V = N \delta E$ и соотношениям (25) и (26) давление в конце i -той фазы составит:

$$p_i^* = \frac{1}{V_i^*} \frac{N \epsilon^2}{a_i} \frac{\alpha_i^{1/3} - 1}{1 - \alpha_i^{-1}}$$

Поскольку:

$$V_i^* = N (2 a_i^*)^3,$$

получаем простое выражение для давления в конце i -той фазы:

$$p_i^* = \frac{\epsilon^2}{24} \beta_i \frac{1}{a_i^{*4}}, \quad (27)$$

где:

$$\beta_i = 3 \frac{\alpha_i^{1/3} - 1}{1 - \alpha_i^{-1}} = \begin{cases} 1,39 & \text{для четного } i, \\ 1,13 & \text{для нечетного } i, \end{cases} \quad (28)$$

где ϵ заряд электрона.

Учитывая тот факт, что статическое давление в материале является непрерывным, что показано равенством $p_i^* = p_{i+1}^0$, в соответствии с (27) получаем:

$$p_i^0 = p_{i-1}^* = \frac{\epsilon^2}{24} \beta_{i-1} \frac{1}{a_{i-1}^{*4}}.$$

Если радиус действия a_{i-1}^* выразим с помощью a_i^0 на основании связей

$$a_{i-1}^* = 2^{1/3} a_i^*, \quad a_i^0 = \alpha_i^{1/3} a_i^* \quad (29)$$

выходит, что давление в начале i -той фазы составляет

$$p_i^0 = \frac{\epsilon^2}{24} \beta_{i-1} \alpha_{i-1}^{-4/3} \frac{1}{a_i^{04}}, \quad (30)$$

где:

$$\beta_{i-1} \alpha_{i-1}^{-4/3} = \begin{cases} 0,885 & \text{для четного } i, \\ 0,704 & \text{для нечетного } i. \end{cases} \quad (31)$$

Полученные выражения для давления в начале и конце i -той фазы (27) и (30) целиком определены порядковым номером фазы i , постоянной ϵ и радиусом действия a_i^0 соответственно a_i^* . Естественно, полученные давления (27) и (30) могут быть выражены в функции $r_i = a_i 10^8$ или нулевого объема \bar{V} в соответствии с выражениями (§1). Получается, что

$$p_i^* = b_i 2^{4i/3} \frac{10^{12}}{r_0^{*4}} \quad (32)$$

в измерениях *дин см⁻²* где

$$b_i = \begin{cases} 1,338 & \text{для четного } i, \\ 1,084 & \text{для нечетного } i. \end{cases}$$

6.2. Давление в фазе

Аналогично выражениям для давления в начале и конце i -той фазы (27) и (30), давление для любого значения радиуса действия a_i в i -той фазе

можно определить на основании уравнения:

$$p_i = \frac{\varepsilon^2}{24} f_i(a_i) \frac{1}{a_i^4}, \quad (33)$$

где для крайних случаев в фазе

$$f(a_i^0) = \beta_{i-1} \alpha_{i-1}^{-4/3}; \quad f_i(a_i^*) = \beta_i.$$

И вообще, для любого значения a_i , функцию $f_i(a_i)$ следует дополнительно определить анализом процессов в i -той фазе. В работе Савича и Кашанина³ эта функция дана в виде

$$f_i(a_i) = C_i + B_i \exp(\gamma_i Z_i),$$

$$z_i = \frac{1 - a_i^*/a_i}{1 - \alpha_i^{-1/3}}, \quad (34)$$

где:

$$C_i = \begin{cases} 1,1605 \\ 0,8758 \end{cases} \quad B_i = \begin{cases} -0,0326 \\ 0,5164 \end{cases} \quad \gamma_i = \begin{cases} 2,6380 & \text{для четного } i, \\ -4,0892 & \text{для нечетного } i, \end{cases}$$

при этом были обнаружены следующие свойства:

1. Давление в фазе p_i имеет положительное значение и непрерывно увеличивается по мере сокращения радиуса действия a_i :

$$p_i > 0, \quad \frac{d p_i}{d a_i} < 0.$$

На основании выражения (33) для давления и логарифма

$$\frac{d p_i}{d a_i} = p_i \left(\frac{f_i'}{f_i} - \frac{4}{a_i} \right),$$

получаем следующую особенность функции $f_i(a_i)$:

$$f_i(a_i) > 0; \quad f_i'(a_i) < \frac{4}{a_i} f_i(a_i).$$

2. Поскольку давление с начала и до конца i -той фазы затратило весь труд на увеличение совокупной накопленной энергии, удовлетворено и условие:

$$\int_{a_i^*}^{a_i^0} [f_i(a_i) - 1] \frac{d a_i}{a_i} = 0.$$

Определение давления p_i по (33) для каждого значения в i -той фазе сводится к определению функции $f_i(a_i)$. При этом независимую переменную a_i необходимо последовательно менять от a_i^0 до a_i^* . Таким образом получаем непрерывную функцию давления в зависимости от радиуса действия в i -той фазе. Эта функция показана на рис. 4.

На примере цезия покажем применение упомянутого приема для определения давления, допустим, в третьей фазе ($i=3$).

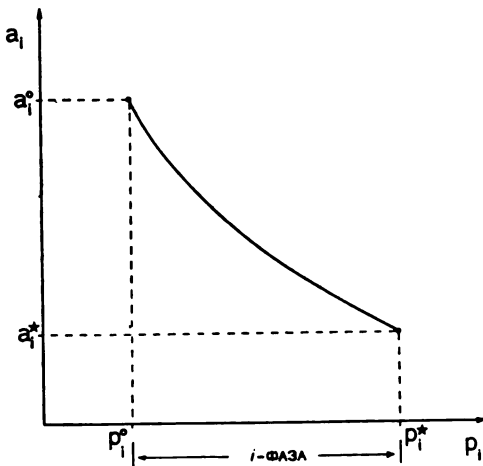


Рис. 4. Диаграмма изменения давления и радиуса действия в i -той фазе.

Атомный вес цезия составляет 132,91 а $\bar{V}=65,9 \text{ см}^3$, и посредством (12) получаем значение критического радиуса действия $r_0^*=3,45 \text{ \AA}$, соответственно, $a_0^*=3,45 \text{ \AA}$. В соответствии с прежними связями, имеющими отношение к радиусу действия (29), иначе говоря

$$a_i^* = a_0^* 2^{-i/3}, \quad a_i^0 = a_i^* \alpha_i^{1/3}$$

получаем радиус действия у цезия в третьей фазе:

$$a_3^* = a_0^* 2^{-3/3} = \frac{1}{2} a_0^* = 1,726 \cdot 10^{-8}$$

и

$$a_3^0 = a_3^* \alpha_3^{1/3} = a_3^* \sqrt[3]{\frac{6}{5}} = 1,833 \cdot 10^{-8}.$$

ТАБЛИЦА 4

Расчет давления в третьей фазе ($i=3$) у цезия

Алгоритм	„0“	I	II	III	„*“
a_3 (Å)	1,833	1,803	1,773	1,743	1,725
a_3^4	11,289	10,568	9,882	9,230	8,854
$1/a_3^4$	0,0886	0,0946	0,1012	0,1084	0,1129
a_3^*/a_3	0,9411	0,9567	0,9729	0,9897	1
$1 - a_3^*/a_3$	0,0589	0,0433	0,0271	0,0103	0
z_3	1	0,7342	0,4594	0,4625	0
$\gamma_3 z_3$	2,6380	1,9369	1,2120	0,4625	0
$\exp(\gamma_3 z_3)$	13,9840	6,9368	3,3601	1,5880	1
$B_3 \exp(\gamma_3 z_3)$	-0,4559	-0,2261	-0,1095	-0,0518	-0,0326
$f_3(a_3)$	0,7046	0,9344	1,0510	1,1087	1,1279
$f_3(a_3)/a_3^4$	0,0624	0,0884	0,1064	0,1201	0,1274
$p_3 (10^{10} \text{ дин см}^{-2})$	6,000	8,499	10,223	11,547	12,245

Согласно этим значениям в таб. 4 показан способ получения значения давления в третьей фазе у цезия. Давление это в начале и в конце третьей фазы составляет соответственно: $p_3^0 = 6,000 \cdot 10^{10}$ дин см⁻² и $p_3^* = 12,245 \cdot 10^{10}$

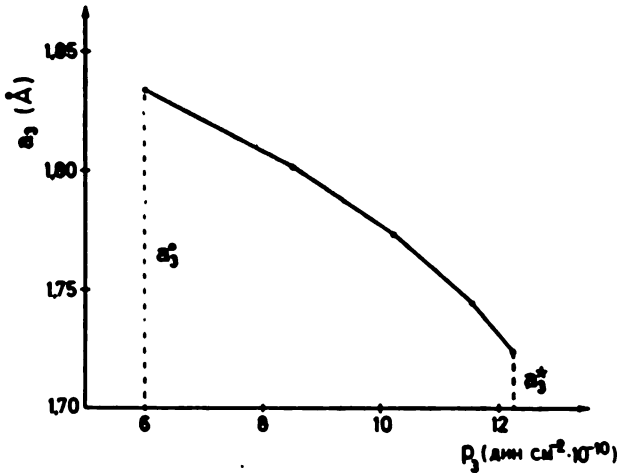


Рис. 5. Изменение давления в третьей фазе ($i=3$) цезия в зависимости от радиуса действия.

дин см⁻². Рост давления у цезия, в зависимости от изменения радиуса действия в третьей фазе, показан на рис. 5.

6.3. Давление в функции плотности

Зависимость плотности от давления в материале можно выразить в виде функции в параметрической форме, где радиус действия a_i является параметром. На оснований выражения для давления (33) и известной связи

$$A = N (2 a_i)^3 \sigma_i, \quad (36)$$

получаем, что зависимость давления p_i от плотности σ_i имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} p_i &= \frac{c^2}{24} f_i(a_i) \frac{1}{a_i^4} \\ \sigma &= \frac{A}{8N} \cdot \frac{1}{a_i^3} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

При анализе этой функции, в работе 3 показано несколько свойств плотности в зависимости от давления:

1. Давление p_i возрастает если увеличивается плотность σ_i , и наоборот. Это является следствием того что:

$$\frac{dp_i}{d\sigma_i} < 0$$

для каждого $i=0,1,2,3\dots$

2. В случае четной фазы материала кривая $p_i = p_i(\sigma_i)$ будет выпуклой по отношению к σ_i — оси, а в случае нечетной она будет вогнутой, что показано на рис. 6.

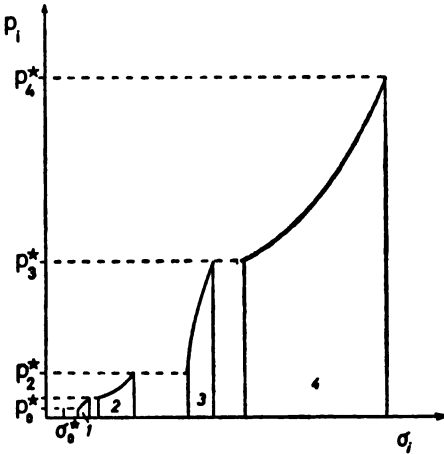


Рис. 6. Качественный вид зависимости: $p_i = p_i(\sigma_i)$

ТАБЛИЦА 5

Численные значения давления, плотности и радиуса действия в третьей фазе ($i=3$) у цезия

a_3 (Å)	ρ_3 (10^{10} дин см $^{-3}$)	σ_3 (г см $^{-2}$)
1,833	6,000	4,448
1,803	8,499	4,706
1,773	10,223	4,949
1,743	11,547	5,209
1,725	12,245	5,374

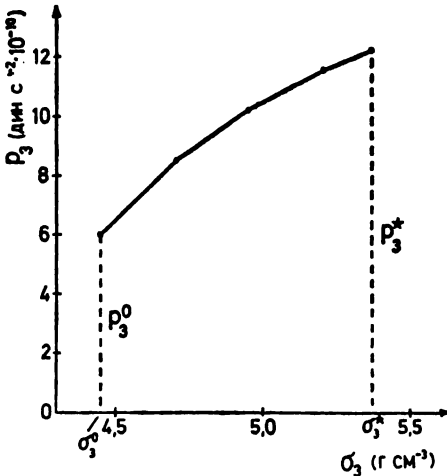


Рис. 7. Зависимость плотности материала от давления в третьей фазе ($i=3$) у цезия.

В соответствии с параметрической формой функции давления $p_i = p_i(\sigma_i)$ в виде (37) алгоритм в таб. 4 можно дополнить значениями плотности и получить численные значения зависимости давления от плотности. Допустим,

в случае третьей фазы цезия ($i=3$) получаем:

$$\sigma_3 = \frac{A}{8 N a_3^3} = 2,759 \cdot 10^{-23} \frac{1}{a_3^3}.$$

В таб. 5 даны значения давления, радиуса действия и плотности, на рис. 7 — зависимость давления от плотности $\rho_3 = \rho_3(\sigma_3)$ в третьей фазе у цезия.

6.4. Давление, выраженное посредством нулевого объема

При определении статического давления p_i^* в материале на месте выхода электрона из оболочки атома (места неравномерного распределения), на практике лучше всего применять те выражения в которых давление представлено посредством нулевого объема:

$$p_i^* = F(\bar{V}). \quad (38)$$

В соответствии с выражением для давления в конце i -той фазы (27) и известной связи для объема

$$V = N(2a)^3 \quad (39)$$

получаем следующую последовательность. В соответствии с (39):

$$a_i^{*4} = \frac{V_i^*}{8 N} \sqrt[3]{\frac{V_i^*}{8 N}},$$

точнее:

$$a_i^{*4} = \frac{1}{16} N^{-4/3} V_i^{*4/3} \quad (40)$$

значит, согласно (20) и (21) получим уравнение

$$a_i^{*4} = \frac{1}{16} N^{-4/3} 2^{-4i/3} 3^{4i/3} V^{4/3}. \quad (41)$$

На этом основании, выражение для давления (27);

$$p_i^* = \frac{e^2}{24} \beta_i \frac{1}{a_i^{*4}},$$

получает следующий вид:

$$p_i^* = \frac{\lambda_i}{V^{4/3}}, \quad (42)$$

где:

$$\lambda = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{3^{4i/3}} N^{4/3} e^2 \beta_i 2^{4i/3} \quad (43)$$

точнее:

$$\lambda_i = 22,759 \cdot 10^{11} \beta_i 2^{4i/3}. \quad (44)$$

Итак, с помощью (42) мы выразили статическое давление в конце i -той и в начале $(i+1)$ фаз, потому что $p_i^* = p_{i+1}^0$ если давление выражено нулевым объемом, \bar{V} . Для различных значений порядкового номера фазы $i=0,1,2,3\dots$ в таб. 6 даны численные значения коэффициента λ_i по (43), соответственно (44).

ТАБЛИЦА 6

Коэффициент λ_i в зависимости от порядкового номера фазы для расчета давления (42)

Фаза i	λ_i
0	2,517
1	5,138
2	15,98
3	32,62
4	101,47
5	207,14
	и т.д.

6.5. Давление в нулевом объеме

После окончания 0-фазы, до нулевого объема остается еще вся первая фаза ($i=1$) и часть второй фазы ($i=2$). Если нулевое давление обозначим с \bar{p} и все соответствующие характеристики с черточкой (\bar{V} , \bar{a} , \bar{r} , ..), получим, что:

$$\bar{V} = N (2\bar{a})^3$$

и что:

$$V_2^* = N(2a_2^*)^3$$

Поскольку из (21) следует, что:

$$V_2^* = 2^{-2} V_0^* = 2^{-2} 3\bar{V},$$

получим выражение

$$\frac{a_2^*}{\bar{a}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4}} \quad (45)$$

При помощи (34) определяем значение независимой переменной $\bar{x}=0,584$, следовательно $f_2(\bar{a}) = 0,9254$. На основании этих значений и выражения для давления получаем значение давления в нулевом объеме:

$$\bar{p} = \frac{7,239 \cdot 10^{12}}{\bar{V}^{4/3}} \quad (46)$$

в размерах дин см^{-2} . Например, у цезия, который отличается самым большим нулевым объемом $\bar{V} = 65,9 \text{ см}^3$, давление в нулевом объеме будет наименьшим в сопоставлении с давлениями в нулевых объемах других элементов. Согласно (46) давление в нулевом объеме у цезия составляет $\bar{p} = 2,72 \cdot 10^{10} \text{ дин см}^{-2}$ или $\bar{p} = 2,77 \cdot 10^4 \text{ кг см}^{-2}$.

7. ВЫПУСК ЭЛЕКТРОНОВ

До сих пор мы исходили из гипотезы Савича о дислоцировании электронов, точнее, из того факта, что скачкообразные изменения плотности материала при высоких давлениях имеют место вследствие неравномерных переходов электронов из их нормальных состояний в другие состояния, вплоть до выхода из оболочки атома. Любое скачкообразное изменение плотности сопровождается скачкообразным изменением энергии электронов в атомах. На этом основании сделан вывод, что отдельные скачки энергии электронов должны соответствовать резонансным и ионизационным потенциалам компримированных атомов.

В сущности, здесь нами ставится вопрос: каким должно быть давление, чтобы n электронов из фазы i перешло в последующую фазу $i+1$?

Выпуск электронов при скачке из одной фазы (i) в последующую фазу ($i+1$) мы показали математически, при этом атом теряет n электронов из внешней оболочки, где $n=i+1$. Вытеснение электронов может быть представлено и следующим способом:

$$E_i^* \leq E_0^* + E_I \leq E_{i+1}^0 \quad (47)$$

где E_I первый потенциал ионизации, E соответствующие накопленные энергии. На этом основании получено условие о необходимом давлении для вытеснения n электронов из i -фазы:

$$p_i^* = \frac{e^2}{24} \beta_i \frac{1}{a_i} \quad (48)$$

согласно (27) и (28).

Вытеснение электронов из оболочек: K, L, M, N, O, P, Q, при высоких давлениях покажем на примере цезия. Цезий - элемент, с атомным номером 55. Его атомный вес $A = 132,91$, нулевой объем $\bar{V} = 65,9 \text{ см}^3$. Цезий отличается следующим электронным строением оболочек:

K	2 электрона
L	8 электронов
M	18 электронов
N	18 электронов
O	8 электронов
P	1 электрон
Q	— электрон

и следующими потенциалами ионизации (в эв):

$$E_I = 3,893; \quad E_{II} = 23,5; \quad E_X = 246; \dots$$

На основании этих общих данных и сведений об атоме цезия, в соответствии с теорией Савич-Кашанин, можем определить давление, при котором будет иметь место отдача электрона. В суммарной таблице 7, с помощью упомянутых выражений, представлены данные о цезии для анализа выпуска электронов: плотность σ_i , объем V_i , радиус действия r_i , накопленная энергия E_i и давление p_i , причем в условиях нулевого объема цезия получены следующие значения:

— средняя плотность (8)	$\bar{\sigma} = 2,0169 \text{ г см}^{-3}$
— критическая плотность (8)	$\sigma_0^* = 0,6723 \text{ г см}^{-3}$
— крит. радиус действия (12)	$r_0^* = 3,45 \text{ \AA}$
— критическая энергия (12)	$E_0^* = 4,17 \text{ эв}$
— давление (46)	$\bar{p} = 2,72 \cdot 10^{10} \text{ дин см}^{-2}$
— критический объем (20)	$V_0^* = 197,7 \text{ см}^3$

P - оболочка, содержащая один электрон

Первый потенциал ионизации E_I составляет 3,893 эв, следовательно $E_0^* + E_I = 8,06 \text{ эв}$. На основании данных таб. 7 видно, что эта энергия больше $E_3^0 = 7,849 \text{ эв}$ ($E_0^* + E_I > E_3^0$) и меньше $E_3^* = 8,340 \text{ эв}$ ($E_0^* + E_I < E_3^*$). Значит, при переходе из второй в третью фазу один электрон выходит из P-оболочки цезия. Для выхода одного электрона необходимо давление, действующее в конце второй фазы. Это давление, как показано в таб. 7 составляет $p_2^* = p_3^0 = 6,0 \cdot 10^{10} \text{ дин см}^{-2}$.

В момент выхода электрона из P-оболочки, все прочие характеристики атомов цезия (σ_3^0 , r_3^0 , V_3^0) получаем из данных таб. 7. Следовательно, под действием давления порядка $6 \cdot 10^{10} \text{ дин см}^{-2}$ плотность цезия составила $\sigma_3^0 = 4,482 \text{ г см}^{-3}$ при отдаче одного электрона P-оболочки.

O-оболочка, содержащая 8 электронов

Для того, чтобы электрон с O-оболочки перешел на энергетический уровень E , необходима энергия $2(E - E_3^0)$. Поскольку потенциал ионизации второго электрона составляет $E_{II} = 23,5 \text{ эв}$, то на основании равенства

$$2(E - E_3^0) = E_{II},$$

получаем, что необходима энергия $E = 19,61 \text{ эв}$. Эта энергия находится на переходе между $E_6^* = 16,680$ и $E_7^0 = 19,779 \text{ эв}$, соответственно:

$$E_6^* < E < E_7^0,$$

значит, на переходе из 6-й к 7-й фазе будет иметь место отдача всех восьми электронов O-оболочки.

Для такой отдачи электронов давление должно составить $p_6^* = p_7^0 = 241,3 \cdot 10^{10} \text{ дин см}^{-2}$.

ТАБЛИЦА 7

Анализ мезия по теории Савин — Кашанин

Св; Z = 55; A = 132,91 $\bar{V} = 65,9 \text{ см}^3$ $\bar{\sigma} = 2,017 \text{ г см}^{-3}$ $\sigma_0^* = 0,672 \text{ г см}^{-3}$ $\tau_0^* = 3,45 \text{ А}$
 $E_0^* = 4,17 \text{ эВ}$ $\rho = 2,72 \cdot 10^{10} \text{ дин см}^{-2}$ $V_0^* = 197,7 \text{ см}^3$

Фаза i	Плотность σ_i (г см ⁻³)	Радиус r_i (А)	Объем V_i (см ³)	Энергия акт. E_i (эВ)	ρ_i (10 ¹⁰ дин см ⁻²)
1	1,121	2,909	118,620	4,945	0,946
2	1,613	2,577	82,375	5,583	1,929
3	4,482	1,833	29,655	7,849	6,000
4	6,454	1,623	20,594	8,863	12,244
5	17,928	1,155	7,414	12,460	38,099
6	25,928	1,023	5,148	14,069	77,651
7	71,711	0,728	1,853	19,779	241,259
8	97,258	0,644	1,288	22,333	492,383
9	270,160	0,458	0,463	31,398	1539,317
10	389,030	0,405	0,322	35,450	3141,639
11	1080,640	0,289	0,116	49,841	9781,897
				52,956	19805,678

Изменения всех остальных характеристик атомов цезия (σ_7^0 , r_7^0 , V_7^0), в результате выхода электронов с O-оболочки, показаны в таб. 7.

N - оболочка, содержащая 18 электронов

После отдачи в общей сложности 9 электронов P и O оболочек, следующей оболочкой будет оболочка N. Для перехода электрона с этой оболочки на энергетический уровень E необходима энергия $10(E - E_7^0)$. Поскольку в данном случае потенциал ионизации $E_X = 246$ эв, мы можем на основании уравнения:

$$10(E - E_7^0) = E_X$$

получить значение энергии: $E = 44,4$ эв. Эта энергия находится в области перехода от $E_{10}^* = 42,030$ и $E_{11}^0 = 49,841$ эв, и ввиду того что

$$E_{10}^* < E < E_{11}^0$$

на переходе из 10-й в 11-ю фазу будет иметь место выпуск всех 18 электронов N-оболочки. Для этого потребуются статическое давление $P_{10}^* = P_{11}^0 = 978,9 \cdot 10^{10}$ дин см⁻².

В момент отдачи электронов N-оболочки меняются остальные особенности атомов цезия (σ_{11}^0 , r_{11}^0 , V_{11}^0) что видно из данных таб. 7.

Для определения места неравномерности, т.е. отдачи электронов других оболочек — M(18), L(8) и K(2) атома цезия применяется тот же способ что и при определении неравномерности оболочек P, O и N.

8. ТЕМПЕРАТУРА В МАТЕРИАЛЕ

В самом начале было отмечено, что по мере увеличения давления увеличивается и плотность материала. Неравномерное увеличение плотности соответствует изменениям температуры в образце. В нашем анализе поведения материалов при высоких давлениях мы сделали некоторые упрощения: во первых, мы свели температуру к 0°K и таким образом устранили одну переменную, во-вторых, исследуемый материал, независимо от его реального химического состава, мы гомогенизировали на основании упомянутого правила смесей и получили модель-атомный состав. Гомогенизация, тем самым устранение влияния химического состава, была возможна благодаря тому что при давлениях, приводящих к смещению электронов, самое значительное перемещение имеет место у электронов химической связи — у валентных электронов. С их смещением химические связи исчезают и атомы, отдавшие свои электроны, уже не имеют ничего общего с формулой первоначального химического состава.

Тем не менее, влияние температуры на физико-химические величины (свойства) материалов вследствие высоких давлений должно сказаться либо в качестве внешнего фактора действия, либо в качестве внутреннего фактора действия на материал.

Рассмотрение действия температуры на материал при высоких давлениях мы ограничим той областью давления при которой имеет место расслоение

ние материала. Иными словами, нас в данном случае интересует поведение расслоенного материала при температуре, превышающей 0°K .

Наша задача сводится к рассмотрению на модель-атоме материала при высоких статических давлениях i -тую фазу и того случая, когда имеет место переход с высшей на низшую точку в фазе. Естественно, тако переход будет возможен если температура в i -той фазе возрастет на какое-то значение dT_i . Это изменение температуры пропорционально относительному изменению накопленной энергии:

$$dT_i = \theta_i dz_i \quad (49)$$

где θ_i коэффициент пропорциональности, иначе говоря — температура в фазе. Изменение энергии dz в (49) имеет следующее значение. На основании (12) и (34):

$$z_i = \frac{1 - \alpha_i^*/\alpha_i}{1 - \alpha_i^{-1/3}} = \frac{E_i^* - E_i}{E_i^* (1 - \alpha_i^{-1/3})},$$

следовательно:

$$dz_i = - \frac{1}{E_i^*} \frac{dE_i}{1 - \alpha_i^{-1/3}}, \quad (50)$$

в таком случае изменение температуры (49) можно написать и в следующем виде:

$$dT_i = - \frac{\theta_i}{E_i^*} \frac{1}{1 - \alpha_i^{-1/3}} dE_i. \quad (51)$$

Поскольку накопленная энергия в конце i -той фазы может быть выражена с помощью температуры в фазе θ_i и k постоянной Больцмана, т.е.

$$E_i^* = 4 k \theta_i, \quad (52)$$

изменение температуры составит:

$$dT_i = - \frac{1}{4k} \frac{1}{1 - \alpha_i^{-1/3}} dE_i,$$

точнее

$$\frac{dE_i}{dT_i} = -4k(1 - \alpha_i^{-1/3}),$$

где

$$1 - \alpha_i^{-1/3} = \begin{cases} 0,059 & \text{для четного } i, \\ 0,157 & \text{для нечетного } i. \end{cases} \quad (54)$$

Ввиду того, что накопленная энергия в конце фазы может быть выражена как:

$$E_i^* = 2^{4/3} E_0^*$$

из (52) получаем, что температура в i -той фазе составит

$$\theta_i = \frac{1}{4k} 2^{4/3} E_0^*. \quad (55)$$

Итак, температура в фазе определена порядковым номером фазы и критической накопленной энергией.

Выражение (55) относительно температуры может быть представлено и в зависимости от нулевого объема \bar{V} . В соответствии с предыдущими (§ 1,3,5)

$$E_0^* = 2 \varepsilon^2 \sqrt[3]{\frac{N}{3}} \bar{V}^{-1/3} \quad (56)$$

температура в фазе:

$$\theta_i = 4,894 \cdot 10^4 2^{i/3} \bar{V}^{-1/3} \quad (57)$$

Например, у цезия, нулевой объем которого составляет $\bar{V} = 65,6 \text{ см}^3$, в третьей фазе ($i=3$), после отдачи электрона Р-оболочки при давлении порядка $6 \cdot 10^{10} \text{ дин см}^{-2}$, температура будет

$$\theta_3 = 4,894 \cdot 10^4 2^{3/3} (65,9)^{-1/3},$$

следовательно $2,42 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{К}$.

Значение температуры на переходе из одной фазы в другую можно определить следующим способом: допустим, температура материала была 0°К , нулевой объем охватывает всю первую и часть второй фазы. В соответствии с (45) и (46) в нулевом объеме температура по (57) составит:

$$\bar{\theta} = 3,232 \cdot 10^4 \bar{V}^{-1/3}. \quad (58)$$

Для того, чтобы дойти до самой низкой точки фазы 2, материал необходимо нагреть до $\theta = (1 - \bar{z}) \theta_2$.

Если нагревать дальше, мы перейдем в фазу 1 с температурой θ в самой высокой точке. Затем, дальнейшим повышением температуры на $\theta_1 \text{ }^\circ\text{К}$ оказываемся в самой низкой точке фазы 1 с температурой $\theta + \theta_1$. Поскольку:

$$\theta_1 = 6,166 \cdot 10^4 \bar{V}^{-1/3} \quad (59)$$

получаем:

$$\bar{\theta} + \theta_1 = 9,398 \cdot 10^4 \bar{V}^{-1/3}. \quad (60)$$

Точно также, исходя из нулевого объема \bar{V} при 0°К , по мере повышения температуры до $\bar{\theta} + \theta_1$, в сущности, делаем скачок через фазу $i=1$, и доходим до точки σ_0^* . Тогда объем атом-грамм материала составит $V_0^* = 3\bar{V}$ при давлении p_0^* и при температуре $\bar{\theta} + \theta$.

В итоге можно сказать, что температура по отношению к материалу под давлением ведет себя как „отрицательное давление“, иначе говоря, рост температуры вызывает противоположные изменения, чем те которые имеют место при увеличении давления. При исключительно высоких давлениях, какие возникают в центре небесных тел, одновременное действие давления и температуры приводит к определенным граничным значениям массы небесных тел и граничным значениям температуры.

ПРИМЕНЯЕМЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — атомный вес
 a_i — радиус действия
 B_i — коэффициент функции давления (уравнение 34)
 C_i — коэффициент функции давления (уравнение 34)
 E — накопленная энергия
 E_i — потенциал ионизации
 $f(a)$ — функция давления
 $i = 0, 1, 2, 3 \dots$ порядковый номер фазы в индексе визиту обозначения
 K — модуль компрессии
 k — постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град¹)
 N — число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹)
 n — число электронов
 P — компрессия
 p — статическое давление
 r — $10^8 a$ — радиус действия
 V — объем
 X_i — функция отдачи электрона
 Y — циркумпрессия
 Z — порядковый номер элемента
 z — независимая переменная давления
 α — постоянная (уравнение 15)
 β — постоянная (уравнение 33)
 γ — постоянная (уравнение 35)
 ϵ — заряд электрона ($4,803 \cdot 10^{-10}$ эл.ст.един.)
 ϵ_k — обозначение k -того элемента
 θ — температура
 λ — коэффициент давления
 ρ — средняя плотность материала
 σ — плотность
 φ — экспонент плотности (целое число)
 χ — фактор компрессии
 $^{\circ}$ — индекс вверху: значение в начале фазы
 $*$ — индекс вверху: значение в начале фазы
 $-$ — тире вверху означает условия при 0°K (например \bar{P} , \bar{V} , $\bar{\sigma}$, z, \dots)
 $[]$ — обозначение самого большого целого числа

S U M M A R Y

BEHAVIOUR OF MATERIALS UNDER HIGH PRESSURES

PAVLE SAVIĆ

Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11001 Belgrade

and

DRAGAN V. TRIFUNOVIĆ

Mathematical Institute, Knez Mihailova 35, YU-11000 Belgrade

The behaviour of materials exposed to high pressures is approached from the standpoint of the Savić — Kašanin theory³, which was being developed during the past eighteen years. The basis of this theory consists of Savić's hypothesis⁴ of the disruption of the electronic structure of atoms in the compressed material. At a corresponding pressure these electrons may be expelled from the atomic envelopes. Since the discontinuous arrangement of electrons in atoms is being governed by the Pauli principle, the dislocation of electrons and their eventual expulsion takes place at pressures corresponding to resonance and ionization potentials of the given atoms.

Based on this hypothesis, which explains the phenomena occurring in compressed materials, new possibilities of analysing and predicting of their properties are offered. By developing of a correlation between the parameters of the macro - state, and the characteristic quantities governed by their micro structure (resonance and ionization potentials, the atomic weights, the zero volume, etc.) a method is developed leading to quantitative expressions (mathematical models) without arbitrary parameters. In other words, the universal characteristics of the atomic structure are determining the behaviour of materials consisting of these elements, when exposed to extreme temperatures and pressures. The theory was applied to elemental caesium (Table 7) in the pressure range of 2×10^4 to 2×10^{13} kg/cm².

(Received 5 June 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Bridgman, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A203**, 1 (1950)
2. P. Savić, „*Od atoma do nebeskih tela*“, Kulturni Centar, Novi Sad 1970
3. P. Savić, R. Kašanin, „The behaviour of the materials under high pressures“, *Serb. Acad. Sci. Arts, Monographs*, Vol. 351, No. 29 (1962), p. 38
4. П. Савич, *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts, Cl. Sci. Math. Nat.*, **26** (8) 107—112 (1961)
5. P. Savić, R. Kašanin, „The behaviour of the materials under high pressures. III“, *Serb. Acad. Sci. Arts, Monographs*, Vol. 378, No. 34 (1964), p. 64
6. R. Bouchez, P. Daudel, R. Daudel, R. Muxart, A. Rogozinski, *J. Phys. Radium*, **10**, 201 (1949)
7. E. Segrè, C. E. Wiegand, *Phys. Rev.*, **75**, 39 (1949); R. F. Leininger, E. Segrè, C. Wiegand, *Ibid.*, **76**, 897 (1949); **81**, 290 (1951).

THE ISOMERISM OF MONOSACCHARIDE OXIMES. I. FORMATION
AND ISOLATION OF ISOMERIC D-GLUCOSE OXIMES

MIRJANA HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, JELENA MILJKOVIĆ-STOJANOVIĆ,
VESNA DŽAJA-ERCEG and RADMILA DIMITRIJEVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 2 December 1977)

By the action of hydroxylamine on D-glucose in aqueous or ethanolic solution four isomeric D-glucose oximes have been obtained and isolated. On the basis of spectral and polarographic data the isomers were identified as β -D-glucose oxime, α -D-glucose oxime, *anti*-aldehydo-D-glucose oxime and *syn*-aldehydo-D-glucose oxime.

Aldose oximes are expected to exist in cyclic pyranose and furanose modifications as well as true acyclic oximes of which *syn* and *anti* forms are possible. The structure of some crystalline monosaccharide oximes are known, those of species in solution generally not¹. Some informations on the composition of aldose oximes in solution have been obtained by polarographic and spectrometric measurements^{2,3}.

In this paper the formation, the isolation and some of physical constants of the isomeric D-glucose oximes are presented.

The only glucose oxime so far known for years was the one of a melting point 141° originally obtained by Wohl⁴ by the action of hydroxylamine on D-glucose in aqueous solution. Yamafuji *et al.*⁵ modified this procedure by changing aqueous for ethanolic solution, what improved the yield of crystalline oxime only.

On the basis of chemical⁶ and physical³ evidences the crystalline glucose oxime has been proved to have cyclic structure. However, the two isomeric products (one very unstable) obtained from *aldehydo*-D-glucose pentaacetate and hydroxylamine and subsequent N-acetylation, were presumed to be *syn* and *anti* acyclic forms^{6c}.

As mentioned, the free isomeric acyclic or cyclic forms of glucose oxime (except the crystalline one) have not been isolated up to now although the existence of α -cyclic and acyclic isomers of glucose oxime in solution have been reported^{2,3}.

In this study glucose oximes were prepared either by Wohl's⁴ or by Yamafuji's⁵ procedure. The difference has been found only in the number of the isomers formed. By Wohl's procedure three isomers were produced, while by that of Yamafuji four isomeric forms (depending primarily on the temperature) could be obtained. On the basis of spectral and polarographic data it was found that two of reaction products are cyclic anomeric forms (1 and 2) and other two acyclic *syn* and *anti* forms of glucose oxime (3 and 4) (Fig. 1).

The main product obtained by both procedures was the crystalline D-glucose oxime (1), m.p. 141°C with $[\alpha]_D^{20} - 3^\circ$ (water). It had R_f -value of 0.57 on chromatography in butan-1-ol—ethanol—water solvent mixture on silica gel plates,

gave a green complex with copper acetate spraying reagent and was polarographically inactive. Neither ultraviolet nor infra red spectra of this compound displayed the bands characteristic for $-\text{C}=\text{N}$ function, what was in support of the cyclic structure assigned earlier to the glucose oxime on the basis of other evidences^{6,3}.

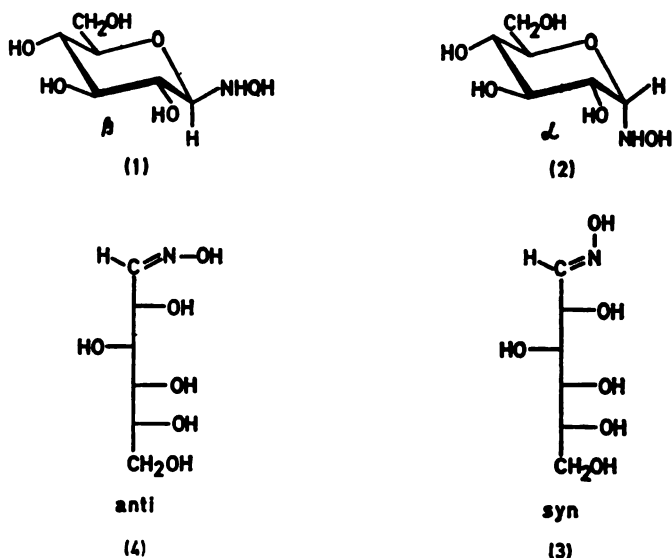


Figure 1.

The presence of an i.r. absorption band at 899 cm^{-1} characteristic for axial $\text{C}_1\text{—H}$ bond in carbohydrates and lack of the absorption at 844 cm^{-1} were consistent with β -D-configuration on the anomeric center⁷.

Thin-layer chromatography revealed in the reaction mixture, besides the crystalline β -D-glucose oxime, three components with R_f -values 0.34, 0.70 and 0.77 respectively to be present. These components were separated by p.l.c. on cellulose layers, extracted with water, freeze-dried and characterized on the basis of their spectral and polarographic data.

The product with R_f 0.34 (yield about 5%), formed a green complex with copper acetate, had $[\alpha]_D^{20} + 15^\circ \pm 2^\circ$ (water), was polarographically inactive and unstable i.e. spontaneously transformed at the room temperature into the mixture of isomers (1) and (3). As expected, no absorption characteristic for open chain oximes has been found either in uv. or in i.r. spectra. However, the i.r. spectrum contained the absorption band at 850 cm^{-1} indicative of the equatorial $\text{C}_1\text{—H}$ bond⁷. On the basis of these data the isomer under study was presumed to be α -D-glucose oxime (2).

The component which coloured brown with copper acetate and had R_f 0.70, was obtained after freeze drying as a pale brown powder (yield up to 12%) which had optical rotation $[\alpha]_D^{20} + 11^\circ \pm 1^\circ$ (water). This isomer (elemental analysis corresponded to that of glucose oxime) absorbed in uv. region at 233 nm and contained also the characteristic $-\text{C}=\text{N}$ band at 1650 cm^{-1} in its i.r. spectrum. This compound was polarographically active giving two polarographic waves, one ki-

netically and second diffusion controlled. Such polarographic behaviour was claimed to be associated with oximes having *syn* configuration (3)⁸.

The isomer (4) had elemental analysis also in accord with that for glucose oxime and was formed most difficultly i.e. usually by prolonged staying at elevated temperature (about 60°C). The yield of this isomer was also very small (5–6%). It had the highest chromatographic mobility (R_f 0.77), $[\alpha]_D^{20} = 21^\circ \pm 2^\circ$ (water) and formed greenish-brown copper acetate complex. This product absorbed at 231 nm in uv. region, showed a characteristic i.r. absorption band at 1650 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}$) and on polarography generated one wave kinetic in nature with half wave potential at -1.1 volt (SCE) what is ascribed to to *anti* oximes⁸.

On the basis of foregoing data it was concluded that the isomer (3) is *syn*-aldehyde-D-glucose oxime and compound (4) its *anti* geometric isomer.

This study has unambiguously shown that in the process of oximation of glucose three or four isomeric glucose oximes can be formed: two cyclic α - and β -anomeric glucose oximes with pyranose rings and two acyclic *syn* and *anti* isomers. Kinetic study of oximation and isomerisation processes is in progress.

The physical constants of isomeric D-glucose oximes are summarized in Table I.

TABLE I
The physical constants of isomeric D-glucose oximes

Glucose oxime	R_f	Copper acetate complex	Melting point °C	$[\alpha]_D$ in water	$E_{1,1}$ (V)	UV λ_{max} nm	IR ν_{max} cm^{-1}
α	0.34	green	—	$+15 \pm 2^\circ$	—	—	850
β	0.57	green	141°–142°	-3°	—	—	899
<i>syn</i>	0.70	brown greenish	38°–42°	$+11 \pm 1^\circ$	$-1.1; -1.4$	233	1650
<i>anti</i>	0.77	brown	—	$-21 \pm 2^\circ$	-1.1	231	1650

EXPERIMENTAL

General methods. Thin-layer chromatography was run on silica gel H (Merck) plates (13 × 20 × 0.5 cm) with the solvent mixture: butan-1-ol—ethanol—water (5:3:1 v/v). Preparative thin-layer chromatography (p.l.c.) was performed on cellulose MN 300 (Machery, Nagel and Co.) in the same solvent system. Chromatoplates were unactivated. For preparative purposes chromatoplates were washed before use by development in the solvent system with subsequent air drying. Oximes were detected by spraying with aqueous 0.5% (w/v) copper acetate $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Melting points are uncorrected. Optical rotations were recorded with Perkin-Elmer 141 polarimeter, i.r. spectra with Perkin-Elmer 421 spectrophotometer and uv. spectra with Perkin-Elmer 137 UV spectrophotometer. Polarograms were recorded with a Sargent Model XV recording polarograph. The dropping mercury electrode had a value of $m = 2.07 \text{ mg s}^{-1}$ at -1.2 volt (SCE). The polarographic cell was thermostated at $25^\circ \pm 0.05$ C. The procedure was that described by Haas and Storey⁸.

Preparation of isomeric glucose oximes

Method A followed Wohl's procedure⁴. Hydroxylamine hydrochloride (7.7 g) was dissolved in hot water (2.5 ml). When the solution was cooled to the room temperature sodium (2.5 g) in abs. ethanol (30 ml) was added dropwise to keep the mixture gently warm. The pH was tested against phenolphthalein (acidic reaction). The precipitated sodium chloride was removed by filtration, the filtrate brought to the boiling and finely powdered glucose gradually added to the

solution. After glucose was completely dissolved, the reaction mixture was further kept at 37° for 24—48 hrs and then refrigerated. The crystalline material (yield 75—80%) after several crystallizations melted at 142°C.

Method B is slightly modified Yamafuji's procedure⁶. Hydroxylamine hydrochloride (2.8 g) solution in abs. ethanol (20 ml) was gradually mixed with hot solution of sodium (0.8 g) in abs. ethanol (20 ml). The final solution gave acidic reaction to phenolphthalein. Anhydrous finely powdered glucose (6 g) was added in portions to the boiling solution of hydroxylamine (water bath). A few drops of water (0.5—1 ml) had to be added to bring glucose in solution. The reaction mixture after being kept on water bath at 37° for 2—3 days was left in a refrigerator. The raw material (yield 80—85%) was recrystallized as previously.

Separation of isomeric glucose oximes

The crystalline glucose oxime was removed by filtration and residual reaction solution was checked by thin-layer chromatography on silica gel plates in butan-1-ol—ethanol—water solvent mixture. One run took about 3 hours, but better separation could be achieved by double development. Four components with R_f 0.34, 0.57, 0.70 and 0.77 respectively were detected upon spraying with copper acetate reagent. Component with R_f 0.57 corresponded to the crystalline product. Preparative thin-layer chromatography was performed on cellulose plates. The zones were located by guide cello tape technique, scraped from the plates, extracted with water at room temperature and freeze-dried.

All products gave on hydrolysis only glucose so that epimerization could be excluded. Elemental analysis of all products was in good agreement with the one calculated for glucose oxime one ($C_{16}H_{13}O_6N$; C, 36.92; H, 6.6; N, 7.17).

β -D-Glucose oxime (1). This is a crystalline product, m.p. 141—142°C, having $[\alpha]_D^{20} - 3^\circ$ (c 1, water) and R_f 0.57; green copper acetate complex; no absorption in uv. region, polarographically inactive; i.r. ν_{max} (KBr) 3200—3500 (several bands), 2900, 1605, 899, 870 and 730 cm^{-1} .

α -D-Glucose oxime (2) was obtained as a thick syrup with $[\alpha]_D^{20} + 15^\circ \pm 2^\circ$ (c 1.2, water); R_f 0.34; i.r. ν_{max} (film) 3500, 2910, 1595 and 850 cm^{-1} ; no uv. absorption; polarographically inactive.

syn-Aldehydo-D-glucose oxime (3). This product was obtained after freeze drying as a light brown powder melting at 38—42°C. It had $[\alpha]_D^{20} + 11^\circ \pm 1^\circ$ (c 0.2, water) and chromatographic mobility R_f 0.70; i.r. ν_{max} (KBr) 3300, 2910, 1650, 1395 and 1280 cm^{-1} ; uv. (H_2O) λ_{max} 233 nm; $E_{1\%}^{1cm} = -1.1$ and -1.4 volts (SCE).

anti-Aldehydo-D-glucose oxime (4). This isomer could be formed only by Yamafuji's procedure after prolonged heating on 60°C or after a longer staying at room temperature. It had R_f 0.77, formed green-brown complex with copper acetate and was obtained after freeze-drying as hygroscopic powder with optical rotation $[\alpha]_D^{20} - 21^\circ \pm 2^\circ$ (c 0.2, water); i.r. ν_{max} (KBr) 3300, 2910, 1650, 1375 and 1280 cm^{-1} ; uv. (H_2O) λ_{max} 231 nm; $E_{1\%}^{1cm} = -1.1$ volt (SCE).

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support. They also wish to thank Dr. R. Tasovac for elemental microanalysis and Mrs Lj. Galebović for recording i.r. and uv. spectra. The technical assistance of Miss D. Lazarević is gratefully acknowledged.

ИЗВОД

ИЗОМЕРИЈА ОКСИМА МОНОСАХАРИДА. I. ПОСТАЈАЊЕ И ИЗОЛОВАЊЕ
ИЗОМЕРНИХ D-ГЛУКОЗОКСИМАМИРЈАНА ХРАНИСАВЉЕВИЋ-ЈАКОВЉЕВИЋ, ЈЕЛЕНА МИЉКОВИЋ-СТОЈАНОВИЋ
ВЕСНА ЦАЈА-ВРЦЕГ и РАДМИЛА ДИМИТРИЈЕВИЋ*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт
за хемију, технологију и металургију, Београд*

Дејством хидроксиламина на D-глюкозу у воденом или алкохолном раствору добијена су четири изомерна облика оксима D-глюкозе. На основу спектралних и поларографских карактеристика два изомера су идентификовани као β- и α-аномери цикличног облика глюкозоксима са пиранозном структуром а два као син-алдехидо-D-глюкозоским и анти-алдехидо-D-глюкозоским.

(Примљено 2. децембра 1977; ревидирано 23. јуна 1978)

REFERENCES

1. J. Stanek, M. Černý, J. Kocourek and J. Pacak, „*The Monosaccharides*“, Academic Press, York—London 1963, p. 533
2. J. W. Haas and J. D. Storey, *Anal. Chem.*, **34**, 145 (1962)
3. P. Finch and Z. Merchant, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **17**, 1682 (1975)
4. A. Wohl, *Ber.*, **26**, 730 (1893)
5. K. Yamafuji, M. Tonokawa and F. Yoshihara, *Enzymol.*, **23**, 112 (1961)
6. (a) R. Behrend, *Ann.*, **353**, 106 (1907); (b) J. C. Irvine and R. Gilmour, *J. Chem. Soc.*, **83**, 1432 (1908); (c) M. L. Wolfrom and A. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 622 (1931); (d) M. L. Wolfrom, M. Konigsberg and S. Soltzberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 490 (1936)
7. S. A. Barker, E. J. Bourne, R. Stephens and D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 3468 (1954)
8. N. Tyutyulkov and B. Poinaiotova, *Compt. rend. Acad. bulgare sci.* **6**, No. 3, 5 (1953).

MASS SPECTRAL STUDY OF TETRAKETONES OF THE 3,4-DIAROYL-
-2,5-HEXANEDIONE TYPE

MARIJAN LAČAN and MIROSLAVA VUKIČEVIĆ*

Faculty of Technology, University of Zagreb, YU-41000 Zagreb

(Received 19 May 1978)

The behaviour of keto and enol tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones under electron impact had been investigated and some differences in fragmentation processes had been found. It was observed that the radical ions $M-\text{CH}_2\text{CO}$ $M-2\times\text{CH}_2\text{CO}$ arising from the McLafferty type rearrangement represent the keto tautomers and that abundant $M-\text{H}_2\text{O}$ radical ions represent the enol tautomers. All the spectra contain easily recognizable molecular ions. It should be stressed that aryl ions are the base peaks in both cases. The formation of principal fragment ions is discussed in detail.

In view of the importance of tetraketones as reactive intermediates in the synthesis of a number of various compounds, a study was undertaken of the mass spectra of keto and enol tautomers of tetraketones of the 3,4-diaroyl-2,5-hexanedione type^{1,2}. Since such a study has not been reported hitherto, the general characteristics of fragmentation of both tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones (Ar = phenyl and *p*-chlorophenyl) are discussed in detail.

A comparison with fragmentation patterns of benzoylacetone and its substituted derivatives^{3,4} has been done.

It is evident from the following discussion that one can distinguish the keto from the enol tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones from the mere inspection of their mass spectra.

EXPERIMENTAL

The mass spectra were determined using a Varian CH-7 mass spectrometer operating at 70 eV and 300 μA . Samples were introduced through a direct inlet system at a temperature of 20—95°. Both tautomers were prepared and purified according to the procedures described previously¹.

RESULTS AND DISCUSSION

The mass spectra of both tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones: keto (compounds I and II) and enol (compounds III and IV) have been determined, and as it has been expected, an analogy in fragmentation processes of tautomers has been found.

* To whom the correspondence should be addressed.

The molecular ion peaks are recognizable in the mass spectra of both tautomers of studied tetraketones and consequently the empirical formula of such compounds can be determined without difficulty. As expected, the molecular

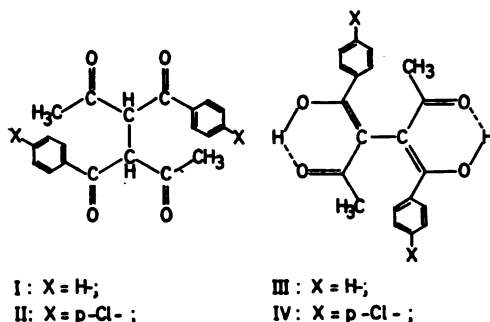
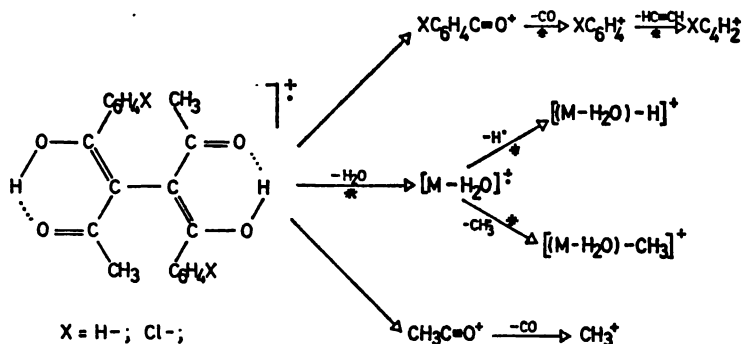


Fig. 1.

ions are more abundant in enolic tautomers whereas relative abundance ranges from 8 to 21 per cent in these tautomers and only of about 2.5 per cent in keto tautomers.

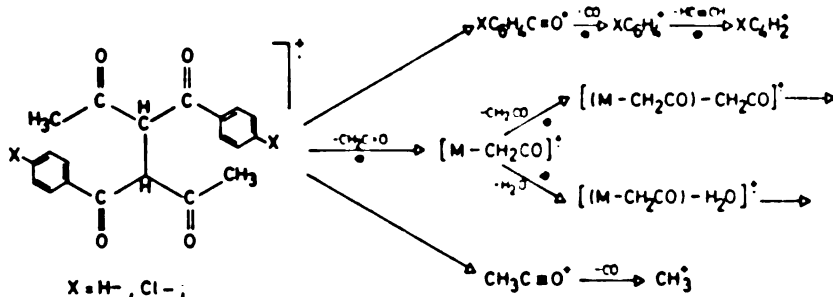


Scheme 1. Fragmentation scheme of enol tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanedione

The fragmentation process of enol tautomers occurs generally in three different directions. The first one involves a loss of H_2O from the parent ions followed by the loss of H^\bullet or CH_3^\bullet from the substituted furan radical ions so formed. The relative abundance of $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ radical ions ranges from 48 to 96 per cent. These radical ions decompose mostly by elision of a hydrogen radical and give stable ions which produce also very pronounced peaks in the mass spectrum; its relative abundance ranges from 43 to 98 per cent. The $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ radical ions decompose to a smaller extent by the loss of a methyl radical; its relative abundance ranges from 12 to 30 per cent.

The second way of decomposition of the molecular radical ions gives intense aryl ions which represent base peaks in the spectra. The aryl ions are formed

from the molecular radical ions by elimination of corresponding radicals what is supported by the presence of appropriate metastable peaks in the spectra.



Scheme 2. Fragmentation scheme of keto tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanedione

The third way of degradation of the parent ions result in formation of abundant acetyl ions at m/e 43; relative abundance ranges from 46 to 57 per cent.

In comparison of the mass spectra of enol tautomers, the spectra of keto tautomers exhibit the expected differences. In this sense $M - H_2O$ radical ions, $M - H_2O - H$ ions and $M - H_2O - CH_3$ ions, which give very pronounced peaks in the mass spectra of enol tautomers are of small abundance. On the contrary, the most important fragmentation of the keto tautomers corresponds to the loss of ketene from the molecular radical ions. The resulting $M - CH_2CO$ radical ions are formed by hydrogen rearrangement to oxygen (McLafferty rearrangement) followed by the expulsion of ketene. The relative abundance of these radical ions is about 9 per cent. The $M - CH_2CO$ and $M - 2 \times CH_2CO$ radical ions are characteristic for the keto tautomers and it can be concluded that the reaction sequence $M^+ \rightarrow M - CH_2CO^+ \rightarrow M - 2 \times CH_2CO^+$ indicates the presence of keto tautomers. The $M - CH_2CO$ radical ions, however, decompose by elimination of H_2O molecules to $M - CH_2CO - H_2O$ radical ions which is a confirmation that the fragment, formed by elimination of ketene from the molecular ions is best represented as keto-enol (see Figure 2). The relative abundance of these ions is about 8 per cent.

Another important fragmentation process for keto tautomers is a typical cleavage of ketones resulting in formation of the aryl ions. These represent base peaks in the spectra of keto tautomers.

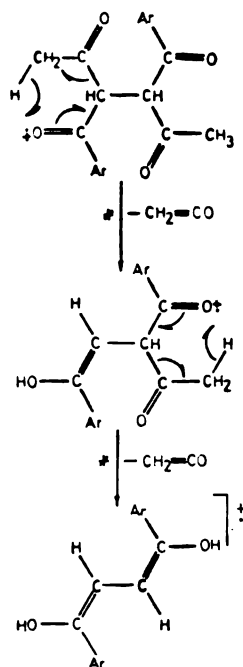


Fig. 2. McLafferty rearrangement in keto tautomers.

Similarly, the acetyl ions are formed from the molecular radical ions by elimination of $M - CH_3CO$ radicals. The relative abundance of these ions ranges from 9 to 37 per cent.

Details of the mass spectra of keto and enol tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones are represented in Table I.

TABLE I
Details of the mass spectra of keto and enol tautomers of tetraketones

Compound	Relative abundances (%) of principal ions*									
	IMI^+	$IM-H_2O^+$	$IM-H_2O-H^+$	$IM-H_2O-CO^+$	$IM-CH_2CO^+$	$IM-CH_2CO-H^+$	$IM-CH_2CO-CH_2CO^+$	$ArCO^+$	Ar^+	CH_3CO^+
I	(2.5)	—	—	—	9.0	8.0	7.1	100	21.3	9.1
II	(2.5)	13.5	12.3	—	6	5	6	100	29.4	36.5
III	20.8	95.9	97.9	30.6	—	—	—	100	80.6	45.8
IV	8.3	47.9	43.8	12.5	—	—	—	100	41.7	57

* Related to the base peak arbitrarily taken as 100 %. The abundances less than 5% are not recorded in the table.

The effect of the substituent on the abundances of similar fragment ions have been noted. Thus, the abundances of halogen containing ions are lower in respect to the abundances of corresponding halogen free ions (see Table I).

Generally speaking, the fragmentation processes are supported by the presence of the appropriate metastable peaks.

The described difference in the spectra of keto and enol tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones is not surprising for it is known that prevalence of ketene elimination appears to increase with a decrease in the percentage of enol form present in β -diketones. Although fragmentation processes operating in keto and enol tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones look like to that of benzoylacetone and its substituted derivatives^{3,4}, some ions i.e. $M - H^+$ and $M - CH_3$ observed in the last spectra, are absent in the spectra of examined tautomers of tetraketones.

CONCLUSION

The present investigation has determined possible pathways for the decomposition of keto and enol tautomers of 3,4-diaroyl-2,5-hexanediones. On the basis of metastable transition data we have postulated that decomposition of the molecular ions in the mass spectra of keto and enol tautomers of studied tetraketones proceeds in three directions, generally. The decomposition mechanisms of keto and enol tautomers show that it is possible to distinguish these tautomers without difficulty.

In both tautomers molecular ions are easily recognized and aroyl ions represent the base peaks. The most important fragmentation process of keto tauto-

mers starts with the ketene elimination from the molecular ion, or with the loss of H_2O from the molecular ions of enol tautomers, respectively.

Acknowledgement. The authors wish to express their thanks for helpful suggestions and discussions to Dr. V. Kramer (Institute „J. Stefan“, Ljubljana) and Dr. D. Stefanović (Institute „Ruder Bošković“, Zagreb). Also, they gratefully acknowledge the financial support of the Self-management Community enabling these investigations to be carried out.

I Z V O D

STUDIJA MASENIH SPEKTARA TETRAKETONA TIPA 3,4-DIAROIL-2,5-HEKSANDIONA

MARIJAN LAČAN i MIROSLAVA VUKIČEVIĆ

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 41000 Zagreb

U nastavku radova na proučavanju keto-enolne tautomerije tetraketona, studirani su maseni spektri keto i enolnih tautomera tetraketona tipa 3,4-diaroil-2,5-heksandiona. U fragmentacionim procesima proučavanih tautomera pronađena je očekivana analogija isto tako kao i uočljiva razlika. Utvrđeno je da signali, koji odgovaraju radikal ionima $M - CH_2CO$ i $M - 2 \times CH_2CO$ u masenim spektrima keto tautomera ukazuju na prisustvo keto forme dok pojava vrlo intenzivnog signala $M - H_2O$ radikal iona u spektrima enolnih tautomera ukazuje na njihovu enolnu strukturu.

U spektrima oba tautomera utvrđeni su signali, koji odgovaraju molekularnim ionima, a fragmenti koji odgovaraju aroilnim ionima čine osnovni maksimum.

U radu su upoređeni fragmentacioni procesi kod keto i enolnih tautomera tetraketona tipa 3,4-diaroil-2,5-heksandiona sa fragmentacionim procesima kod supstituiranih benzoilacetona.

(Primljeno 19. maja 1978)

REFERENCES

1. M. Lačan, I. Tabaković and M. Vukičević, *Croat. Chem. Acta* **45**, 465 (1973)
2. M. Lačan, M. Vukičević and I. Tabaković, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **39**, 507 (1974)
3. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, and D. H. Williams, „*Mass Spectrometry of Organic Compounds*“, Holden-Day, Inc., San Francisco, Calif., 1967, pp. 168—9.
4. J. H. Bowie, D. H. Williams, S.-O. Lawesson, and G. Schroll, *J. Org. Chem.*, **31**, 1384 (1966)

STRUCTURE OF TETRAKETONES OF THE 3,5-DIAROYL-
 -2,6-HEPTANEDIONE TYPE

MARIJAN LAČAN, MIROSLAVA VUKIĆEVIĆ*, NOVKA BARTULA**,
 and DUBRAVKA TIŠLARIĆ

Faculty of Technology, University of Zagreb, YU-41000 Zagreb

(Received 19 May 1978)

Tetraketones of the type 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione (Ar = *p*-CH₃C₆H₄—, C₆H₅—, *p*-ClC₆H₄— and *p*-Br—C₆H₄—) were formed by a noncatalyzed condensation of formaldehyde and *p*-substituted benzoylacetones in methanol solutions. It has been found that tetraketones appear as pure ketonic compounds rather than chelated ketones; the structure was established by spectroscopic methods. The characteristic absorptions in ir. and uv. spectra as well as the important data of the nmr. spectra of synthesized tetraketones has been discussed in detail. Also, the behaviour of these compounds under electron impact has been investigated and formation of principal fragment ions discussed.

During the course of an investigation into the keto-enol tautomerism of tetraketones¹⁻³, it was of interest to study the properties of such compounds as are tetraketones of the 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione type.

The direct condensation of formaldehyde with *p*-substituted benzoylacetones in molar ratio of one to two and in the absence of a catalyst leads to *para*-substituted 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones (Ar = *p*-CH₃C₆H₄—, C₆H₅—, *p*-Cl—C₆H₄— and *p*-Br—C₆H₄—). These compounds have been isolated in pure tetraketo form; none of these gave a colour with alcoholic ferric chloride solution.

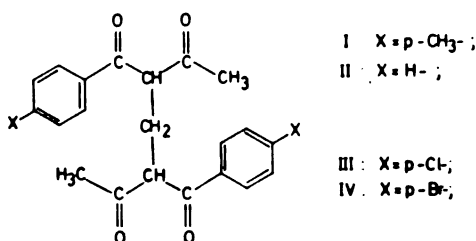


Fig 1

The 3,5-dibenzoyl-2,6-heptanedione was prepared according to the directions of Wilson⁴; other three tetraketones are new compounds.

* To whom the correspondence should be addressed.

** Taken in part from the graduation theses of N. Bartula, Biochemistry Department, Faculty of Technology, University of Zagreb, 1976 and D. Tišlarić, Biochemistry Department, Faculty of Technology, University of Zagreb, 1976, both awarded in 1976 by „Krka“ — Pharmaceutical and Chemical Works, Novo Mesto.

All efforts to convert in the usual manner the tetraketo tautomer of studied tetraketone into the keto-enol or dienol tautomers by the action of methanol-KOH solution have been unsuccessful. In these conditions these types of tetraketones change to cyclic products or decompose.

The structures of new synthesized compounds were proved by the elemental analysis and by spectroscopic data.

EXPERIMENTAL

General

The melting points were determined on a Kofler heating microscope and Büchi apparatus and are uncorrected.

The ir. spectra were recorded on a Perkin-Elmer Infracord Model 137 spectrophotometer; the spectra of solids were recorded in the potassium bromide pellet technique.

The uv. spectra were recorded on a Perkin-Elmer Ultraviolet model 137 using chloroform and ethanol as solvents.

The ^1H nmr. spectra were recorded on a Varian A-60 spectrometer in CDCl_3 . The sample temperature was about 30° . Chemical shifts are expressed in δ values using TMS as internal standard.

The mass spectra were determined using a Varian MAT CH-7 mass spectrometer operating at 70 eV and 300 μA . Samples were introduced through a direct inlet system at a temperature of $70\text{--}85^\circ$.

Procedure

Synthesis of keto tautomer of 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione.

The same general procedure was used for all of the tetraketones prepared. The *p*-substituted benzoylacetone (0.2 mol) and formaldehyde (0.1 mol) in ethanol (100 ml) was stirred with a magnetic stirrer at room temperature. The product usually began separating in a few hours, was filtered off after three days and purified by recrystallization from ethanol.

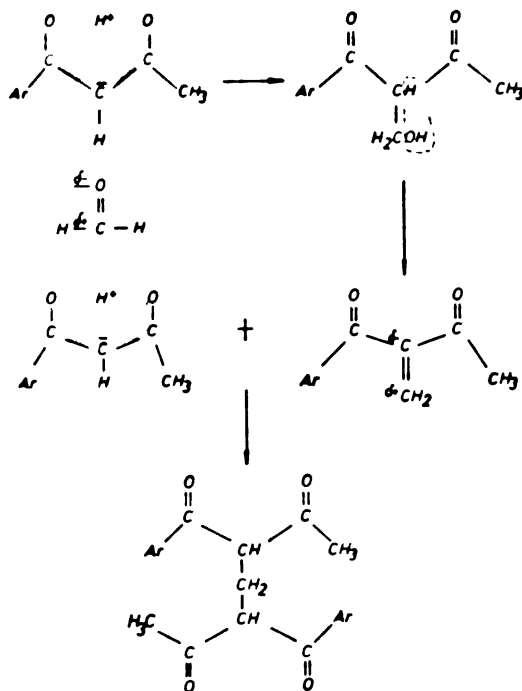
The Table I contains the data on all these *p*-substituted 3,5-dibenzoyl-2,6-heptanediones

TABLE I

Compd.	3,5-Diaroyl-2,6-heptanedione Ar-	Percentage y.eld %	m.p. °C	Solvent for recrystallization	Empirical formula	Elemental analysis
I	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	85	104	96% EtOH	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$	CALCD: C 75.80 ; H 6.64 FOUND: C 75.68 ; H 6.82
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	90	72	96% EtOH	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Ref. 4.
III	$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$	93	110	96% EtOH	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4$	CALCD: C 62.23 ; H 4.48 ; Cl 17.50 FOUND: C 62.80 ; H 4.48 ; Cl 17.40
IV	$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-}$	91	122	96% EtOH	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$	CALCD: C 51.04 ; H 3.67 ; Br 32.34 FOUND: C 51.23 ; H 3.88 ; Br 32.06

RESULTS AND DISCUSSION

Tetraketones of the 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione type were prepared in very good yields (80 — 90%) by the noncatalyzed condensation of formaldehyde with *p*-substituted benzoylacetones. The proposed reaction mechanism of this synthesis is shown in Scheme 1.



The keto - enol tautomerism of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones was also examined. Of the three possible tautomers of this type of tetraketones: tetraketo, diketo-monoenolic and *cis*-dienolic only the tetraketo tautomer was isolated as a pure individual because of its high stability. Further, it was found that conversion of tetraketo to diketo-monoenolic or *cis*-dienolic tautomers of studied tetraketones in the presence of usual basic catalysts is not possible. Thus, when 0.005 mol of 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione and 0.010 mol of KOH were dissolved in a mixture of ethanol-benzene and were stirred at room temperature during 30 min., the obtained golden-yellow solution poured into ice, neutralized with HCl and solvent of extraction removed, several substances were obtained. It is found that, due to the influence of the basic medium, partial hydrolytic cleavage of 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione occurs and 1,5-diaroyl-1,5-pentanedione, acetic and *p*-substituted benzoic acids were isolated and identified as the products of hydrolysis. The small amount of enolized material obtained in the reaction after neutralization of potassium salts, can not be isolated as pure individuals because of

their low stability and facile conversion into the tetraketo tautomers. Further, under the influence of basic catalysts 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione undergoes the intramolecular aldol condensation and dehydration to give six-membered cyclic derivatives; those substances were not the subject of this study.

Infrared absorption spectra

The spectra of tetraketo tautomers of 3,4-diaroyl-2,6-heptanediones show two strong carbonyl absorption bands in the 1720—1710 and 1660—1655 cm^{-1} regions for the acetyl and aroyl groups, respectively. Also, these spectra show strong absorption bands in the 2915—2910 cm^{-1} region for the methylene group. The absorption bands in the 1600—1590 cm^{-1} region corresponding to the stretching of the chelated carbonyl group and the absorption bands of aroylethylene group near 1680 cm^{-1} are absent in the latter spectra.

The ir. spectral data of the compounds studied in solid state are shown in Table II.

TABLE II
Carbonyl Infrared absorptions of 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione

Ar—	ν ($\text{CH}_3 \text{C}=\text{O}$)	ν (arom $\text{C}=\text{O}$)	ν ($-\text{CH}_2-$)
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	1710	1655	2910
C_6H_5-	1715	1660	2915
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$	1720	1660	2915
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-$	1720	1660	2910

Ultraviolet absorption spectra

Tetraketo tautomers of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones have absorption maxima in the region 246 to 258 nm ($\log \epsilon_{\text{max}}$ 4—5) corresponding to the aroyl chromophore. Bands characteristic of the enol form are lacking in these spectra.

The uv. spectral data of the compounds studied are presented in Table III.

TABLE III
Ultraviolet absorptions of 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione

Ar	Solvent	λ max, nm	$\log \epsilon$ max
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	ethanol	257	4.50
C_6H_5-	ethanol	246	4.43
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$	ethanol	254	4.48
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-$	ethanol	258	4.54

Nuclear magnetic resonance spectra

The important data of the nmr. spectra of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones are listed in Table IV for concentrations of *ca* 0.05 M CDCl_3 solutions with TMS as internal standard.

TABLE IV
Chemical shifts of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones

Ar	Keto-CH ₃ δ ppm	-CH=	-CH ₂ -	Ar-CH ₃	Aromatic protons
		δ ppm	δ ppm	δ ppm	δ ppm
CH ₃ -C ₆ H ₄ -	2.17	4.67	2.46	2.40	7.1—8.1
C ₆ H ₅ -	2.15	4.63	2.54	—	7.3—8.3
Cl-C ₆ H ₄ -	2.17	4.63	2.42	—	7.3—8.2
Br-C ₆ H ₄ -	2.15	4.60	2.40	—	7.3—8.1

The evidence for the ketonic structure of tautomers of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones is as follows:

1. the sharp signal of methyl groups at $\delta=2.15$ — 2.17 ppm;
2. the triplet of methylene groups at $\delta=2.40$ — 2.54 ppm and
3. the triplet of methyne groups at $\delta=4.60$ — 4.67 ppm.

The signal in the strongly hydrogen-bonded hydroxyl region corresponding to the enolic structure is absent in the spectra of compounds studied.

Mass spectra

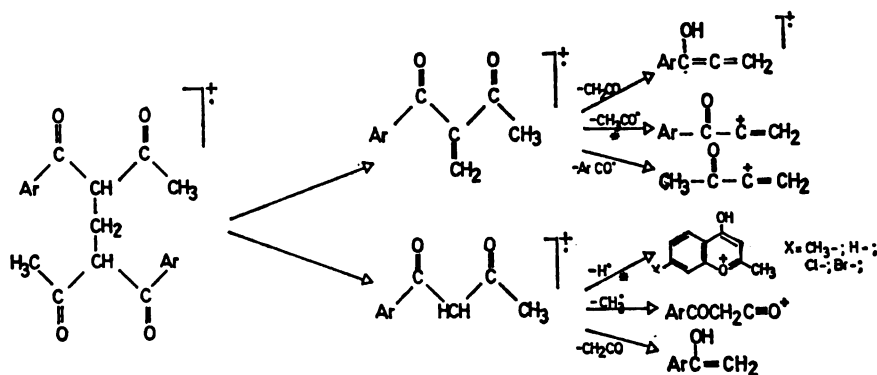
The mass spectra of keto tautomers of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones have been determined and interpreted. The fragmentation process of these compounds indicates that their molecular ions exist in the keto form.

The molecular ion peaks are not recognizable and aroyl ions represent the base peaks in the spectra of compounds studied. It is concluded that in this type of tetraketones a preferred formation of ions by bond reapture at the centre of branching occurs. Thus, in the breakdown process the molecule splits into two parts, both of which can bear a charge. These parts are:

$\text{Ar}-\text{CO}-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}_2^+$ and $\text{Ar}-\text{COCH}_2-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}_2^+$. The resulting ions serve

at a point from which different degradation reactions originate as can be seen in Scheme 2.

The fragmentation process of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones



Scheme 2

CONCLUSION

The present investigations have determined the structure and spectral properties of tetraketones of the 3,5-diaroyl-2,6-heptanedione type.

It is concluded that only noncatalyzed condensation of formaldehyde with arylacetones gave the tetraketones in very high yields; the use of a basic catalyst for this reaction is not suitable.

The combined ir., uv., ^1H nmr. and mass spectral properties of 3,5-diaroyl-2,6-heptanediones suggest that these tetraketones appear as tetraketo tautomers. The enolic tautomers of compounds studied are unstable substances.

Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge the financial support of the Self-management Community enabling these investigations to be carried out.

IZVOD

STRUKTURA TETRAKETONA TIPA 3,5-DIAROIL-2,6-HEPTANDIONA

MARIJAN LAČAN, MIROSLAVA VUKIĆEVIĆ, NOVKA BARTULA i DUBRAVKA TIŠLARIĆ

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 41000 Zagreb

U nastavku radova na proučavanju keto-enolne tautomerije tetraketona, sintetizirani su tetraketoni tipa 3,5-diaroil-2,6-heptandiona ($\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{---}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}$, $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{---}$ i $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{---}$) u vrlo dobrom iskorištenju nekataliziranom kondenzacijom formaldehida i *p*-supstituiranih benzoil-acetona. Rezultati naših istraživanja potpuno isključuju mogućnost upotrebe KOH kao katalizatora sinteze 3,5-diaroil-2,6-heptandiona radi nepostojanosti tetraketona u lužnatom mediju.

Na temelju spektrometrijskih podataka razmotrena je moguća struktura 3,5-diaroil-2,6-heptandiona i utvrđeno je da tetraketoni ovog tipa nastaju u formi najstabilnijeg tautomera : tetraketo. Detaljno su prodiagnosticirane karakteristične apsorpcije u infracrvenim i ultraljubičastim spektrima kao i kemijski pomaci protona u ^1H nmr. spektrima. Također su interpretirani spektri masa studiranih tetraketona i ukazano je na preferirani proces fragmentacije molekularnog radikalikationsa.

Osim spektrometrije i elementarna analiza potvrdila je strukturu proučavanih tetraketona.

(Primljeno 19. maja 1978)

REFERENCES

1. M. Lačan, I. Tabaković and M. Vukićević, *Croat. Chem. Acta*, **45**, 465 (1973)
2. M. Lačan, M. Vukićević and I. Tabaković, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **30**, 507 (1974)
3. M. Lačan, M. Vukićević, H. Džanić and D. Stefanović, *Org. Mass Spectrom.*, **10**, 899 (1975)
4. B. D. Wilson, *J. Org. Chem.*, **28**, 314 (1963)

The first part of the report deals with the general conditions of the country, and the progress of the different branches of industry and commerce. It is followed by a detailed account of the various districts, and the state of agriculture, manufactures, and trade in each. The report concludes with a summary of the principal facts and figures, and a list of the names of the various persons and institutions mentioned in the text.

APPENDIX

The Appendix contains a list of the names of the various persons and institutions mentioned in the text, and a list of the principal facts and figures. It is arranged in alphabetical order, and is intended to facilitate the reader's search for the names and figures mentioned in the text.

¹H N.M.R. SPECTRA OF *CIS*- AND *TRANS*-2-ETHYL-4-HYDROXY-
 METHYL-1,3-DIOXOLANES IN THE PRESENCE OF TRIS(DIPIVALO-
 METHANATO)EUROPIUM(III)

SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ, RADMILA PETROVIĆ and DRAGOSLAV JEREMIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, Studentski trg 16, YU-11001
 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

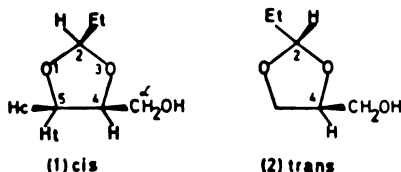
(Received 26 May 1978)

An attempt to simplify ¹H n.m.r. spectra (60 MHz) of *cis*- and *trans*-2-ethyl-
 -4-hydroxymethyl-1,3-dioxolanes using tris (dipivalomethanato)-europium(III) as
 a shift reagent is reported. Application of the shift reagent caused significant broad-
 ening of signals in the n.m.r. spectra of both diastereomers.

As a continuation of our work concerning ¹H n.m.r. spectra of glycerolyce-
 tals¹ the effect of Eu(dpm)₃* on the n.m.r. spectra (60 MHz) of *cis*- and *trans*-
 -2-ethyl-4-hydroxymethyl-3,1-dioxolanes (compounds **1** and **2**, respectively) was
 studied.

Diastereomers **1** and **2** were prepared (together with isomeric *cis*- and *trans*-
 -5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes) by a condensation of glycerol with propional-
 dehyde and separated by preparative g.l.c.^{1,2}

The ¹H n.m.r. spectra (60 and 100 MHz) of five tightly coupled nuclei,
i.e. H(4), H(5*c* and *t*) and CH₂(α), were analysed by application of deuterium la-



Scheme 1**

bell and computation of theoretical spectra by means of LAOCON II computer
 program. Comparison of the chemical shifts of the ring protons in **1** and **2** to
 those in a model compound, *i.e.* 2,2-diethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane,
 enabled evaluation of the anisotropic effects due to the ring substituents, thus
 affording a criterion for configurational assignment in 2,4-dialkyl-1,3-dioxolanes.²
 These results were entirely consistent with a subsequently reported ¹H n.m.r.
 (300 MHz) study of 2-methyl-4-CH₂X-1,3-dioxolanes (X=halogen or hydroxyl).³

RESULTS AND DISCUSSION

Experimental procedure involved incremental additions of known weights
 of freshly sublimed Eu(dpm)₃ to 0.2—0.3 M solutions of alcohols **1** and **2** in anhy-

* Abbreviation for tris(dipivalomethanato)europium(III).

** Abbreviations used for designating hydrogens: CH₂(α)=CH₂ bearing OH, *c* and *t*=*cis*
 and *trans* (with respect to CH₂OH).

drous carbon tetrachloride containing 2–5% of TMS, followed by measurements of chemical shifts from the ^1H n.m.r. (60 MHz) spectra.

Unlike to the previously studied *cis*- and *trans*-5-hydroxy-2-ethyl-1,3-dioxanes,¹ addition of the LSR* to the solutions of **1** and **2** caused increased broadening of the n.m.r. signals. This was not wholly unexpected since similar effect was previously observed in the Eu-shifted ^1H n.m.r. spectra of substrates exhibiting bidentate binding properties (e.g. 2-ethoxyethanol, 1,3-propanediol and some monosaccharides).⁴ Previous papers dealing with LIS* studies of polyfunctional compounds exhibiting hydroxyl and ethereal oxygens in the molecule,⁵ indicated that coordination to LSR occurs almost exclusively at the hydroxyl function. However, a possibility of slight competitive complexing at the ether oxygen should be also taken into account, especially in the substrates (e.g. **1** and **2**) in which it may be possible (due to a proximity of the hydroxyl and ethereal oxygens) the complexation of both function by a single lanthanide to occur.

Consequently, considerable broadening at molar ratios $\text{LSR}/\text{S} \geq 0.3$, necessary for resolution of the n.m.r. signals of **2**, did not allow interpretation of the Eu-shifted spectra of this isomer.

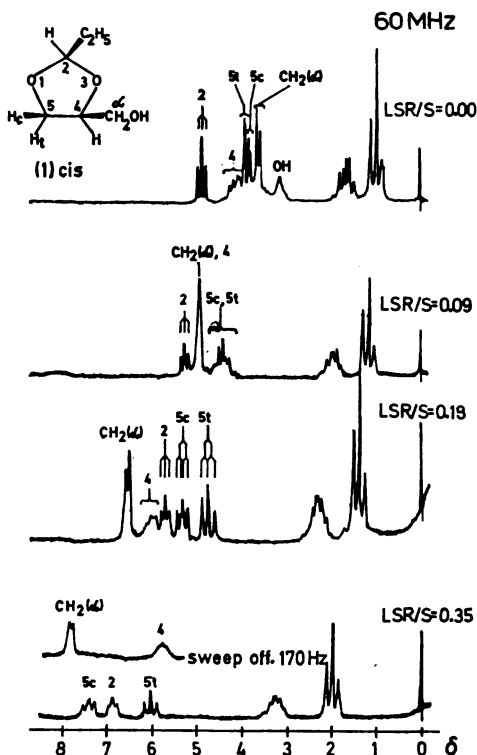


Figure 1.

^1H 60 MHz n.m.r. spectra (CCl_4) of *cis*-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane with varying amounts of $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

* Abbreviations used: LIS = lanthanide induced shifts, LSR = lanthanide shift reagent and S = substrate.

At the same time, the Eu-shifted spectra of 1 (see figure 1), although broadened, were sufficiently resolved and thus easily assigned according to the chemical shifts and splitting patterns. It was also established that couplings, including $J_{Sc,M}$, $J_{Sc,4}$ and $J_{M,4}$, were not appreciably affected by presence of LSR. Plots of the chemical shifts vs. molar ratio LSR/S (see figure 2) gave a linear relationship in the range LSR/S=0.1—0.5. LIS values (Δ_i) for 1, obtained by extrapolation to LSR/S=1⁶, are listed in the Table.

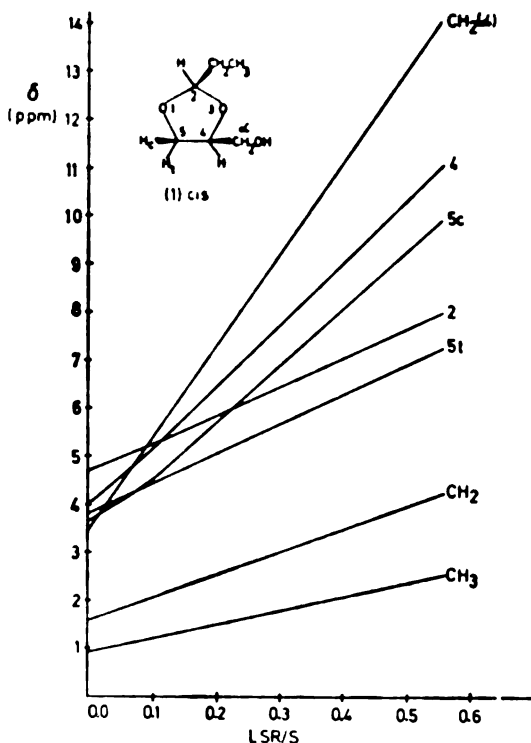


Figure 2.

Changes in chemical shift in the ¹H n.m.r. spectrum of *cis*-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane in the presence of Eu(dpm)₃ in CCl₄.

TABLE

i. Chemical shifts (δ)^a (for 1 and 2) and ii. LIS values (ppm)^b (for 1)

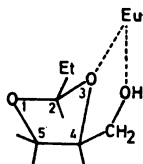
Protons	(1)		(2)
	i	ii	i
2	4.76	6.10	4.88
CH ₂	1.63	4.67	1.57
CH ₃	0.94	2.93	0.91
4	4.05	12.87	4.08
Sc	3.72	12.13	3.58
5t	3.81	6.20	4.01
CH ₂ (α)	3.52	19.07	3.54

^a Obtained using deuterium labelling and computation (LAOCON II) techniques. ^b Extrapolated values for LSR/S = 1.⁶

The order of the LIS values, *i.e.*:

$$\Delta_{\text{CH}_3(\alpha)} \gg \Delta_4 \gg \Delta_{5c} > \Delta_{5t} \gg \Delta_2 > \Delta_{\text{CH}_2} > \Delta_{\text{CH}}$$

could be rationalized in terms of a LSR-S complex involving OH group as a predominant donor. Near equality of the LIS values of H(4) and H(5c), both being *ca.* twice as big as those concerning H(2) and H(5t), indicates that the complex (LSR-S) exists preferentially in a conformation (I, Scheme 2) possibly stabilized by a slight additional complexation of Eu atom to a ring oxygen, *i.e.* O(3).



(I)

Scheme 2.

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL

Gas chromatography: Varian Aerograph instrument, Model A-700 (thermistor detector) for preparative separations. **N.m.r. spectra:** Varian spectrometer, Model A-60A (60 MHz).

cis- and trans-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolanes. — Preparation and g.l.c. separation of 1 and 2 was carried out according to a procedure described previously.¹

ИЗВОД

¹H N. M. R. СПЕКТРИ *CIS- TRANS-2-ЕТИЛ-4-ХИДРОКСИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНА* У ПРИСУСТВУ ТРИС(ДИПИВАЛОМЕТАНАТО)ЕУРОПИЈУМ(III) КОМПЛЕКСА

СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ, РАДИМЛА ПЕТРОВИЋ и ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Описана је примена реагенса хемијског померања трис(дипивалометанато)еуропијум (III) комплекса на упрошћавање сложених ¹H н.м.г. (60 MHz) спектра *cis-* и *trans-2-*етил-4-хидроксиметил-1,3-диоксолана.

У оба случаја присуство реагенса хемијског померања изазвало је знатно проширење н.м.г. сигнала. Код *cis-*изомера, упркос овом ефекту, било је могуће одредити из Eu-упрошћених спектра индукована хемијска померања за све протоне. Губитак разлагања у спектрима *trans-*изомера, при моларном односу (реагенс хемијског померања/испитивано једињење) потребном за раздвајање појединих сигнала, није дозволило анализу ових спектра.

(Примљено 26. маја 1978)

REFERENCES

1. D. Jeremić, I. Gutman, R. Petrović and S. Milosavljević, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **43**, 1 (1978)
2. S. Milosavljević, *M. Sci. Thesis*, Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade 1970
3. F. Borremans, M. Anteunis and F. Anteunis-De Ketelaere, *Org. Magn. Resonance*, **8**, 299 (1973)
4. R. B. Lewis and E. Wenkert, in „*Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents*“ (Edited by R. E. Sievers), Academic Press, New York and London 1973, pp. 99—127, and references therein.
5. A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden and D. M. Rackham, in „*Lanthanide Shift Reagents for Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*“, *Chem. Rev.* Vol. 76, 1973, pp. 533—588, and references therein.
6. P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis and E. Wenkert, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5734 (1970)

О ПОЛИКОНДЕНЗАЦИЈИ ЕПИХЛОРИДРИНА И БИСФЕНОЛА А

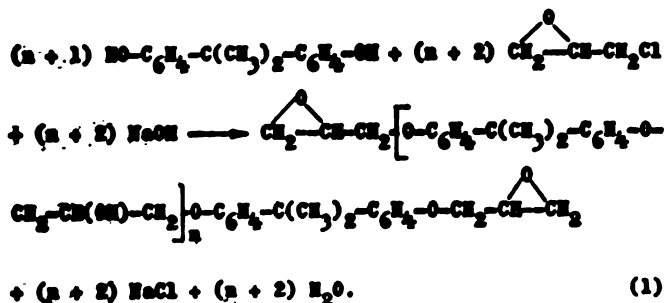
МИХАИЛО С. ЈАЋОВИЋ и МАРА В. СРЕБИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд
 и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

(Примљено 18. априла 1978)

Реакција 2,2-бис(4-хидрокси-фенил)пропана са епихлорхидрином у вишку, у присуству натријумхидроксида, посматрана је као својеврсна полукондензација чији елементарни процес чине две узастопне реакције: кондензација феноксијног јона са епоксидном групом и дезактивација насталог алкоксијног јона. На основу ове поставке изведени су теоријски изрази за средњи степен полимеризовања по броју заступљености и за расподелу степена полимеризовања као функције почетног односа реагенса. Синтетизован је низ течних и чврстих епоксидних смола и нађено је да се њихова експериментално одређена молекулска тежина слаже са предложеним теоријским предвиђањем.

Добро је познато да 2,2-бис(4-хидрокси-фенил)пропан (у даљем тексту бисфенол А) реагује са епихлорхидрином у вишку, у присуству натријумхидроксида, образујући олигомерне полиетре који на крајевима ланца носе глицидил (групе (у даљем тексту диглицидилетри бисфенола А — ДГЕБА), што се обично представља збирном једначином:



Међутим, молекулска тежина овако добивених епоксидних смола не може да буде израчуната према овој једначини, те је зато емпиријски довођена у везу са почетним односом епихлорхидрина и бисфенола А^{1,2}.

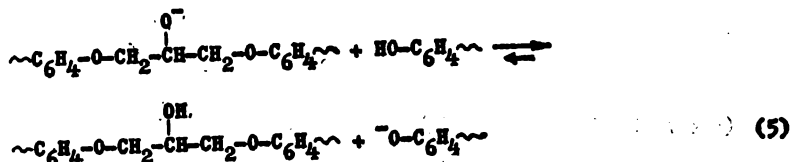
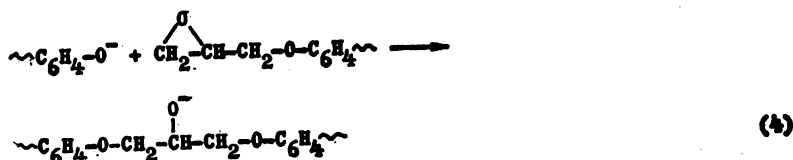
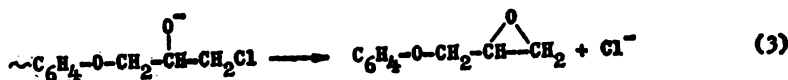
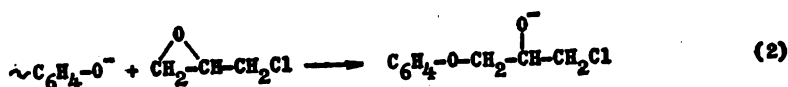
Слично овоме, према искуству је одређивана и оптимална количина натријумхидроксида за синтезу епоксидних смола, будући да ни она не може да буде израчуната према једначини (1).

Ми смо својевремено предложили³, по први пут, да синтеза епоксидних смола треба да буде посматрана као специфична поликондензација за коју морају да важе општи изрази за поликондензацију ако су погодни модификовани да воде рачуна о особеностима овог случаја.

У овоме раду настојали смо да размотримо најважније особености реакције бисфенола А и епихлорхидрина, да изведемо теоријске изразе за предвиђење степена полимеризовања производа и да експериментално проверимо те закључке.

ТЕОРИЈСКО РАЗМАТРАЊЕ

Елементарни процес ове поликондензације, који се одиграва између феноксидног јона и епоксидне групе, састоји се од две узастопне реакције, (2) и (3) или (4) и (5):



Када су реакције (3) и (5) потпуне, епихлорхидрин се понаша као дифункционални мономер. Реакција (3) је врло брза и практично увек потпуна (под условом да је на сваки мол епихлорхидрина који може да прореагује присутан један мол натријумхидроксида). Равнотежа у реакцији (5) је такође нормално померена удесно у присуству слободних фенолних група.

На овај начин је реакција између бисфенола А и епихлорхидрина у вишку у присуству натријумхидроксида, суштински поликондензација два дифункционална мономера у нестехиометријском односу. За средњи степен полимеризовања реакционе смеше после потпуног ишчезавања фенолних група мора зато да важи општи израз⁴:

$$\bar{x}_n = (1+r)/(1-r) \quad (6)$$

у коме је r почетни молски однос бисфенола А и епихлорхидрина. За тежинску расподелу степена полимеризовања, то јест за тежинску заступљеност фракција x -мера, за исту целу реакциону смешу треба да важи израз⁴:

$$w_x = x r^{(x-1)/2} (1-r)^2 / (1+r) \quad (7)$$

у коме x узима само вредности целих непарних бројева.

Међутим, будући да се реакциона смеша после завршене реакције редовно ослобађа фракције непрореагованог епихлорхидрина, а како је

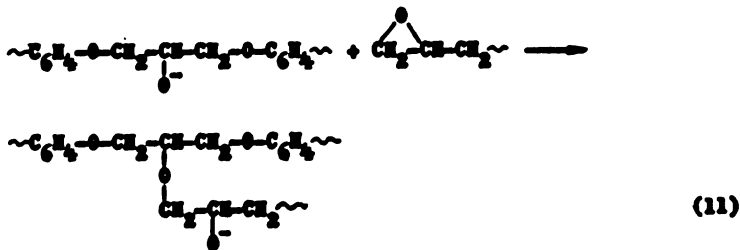
$$w_1 = (1 - r)^2 / (1 + r) \tag{8}$$

ми смо изразе (6) и (7) модификовали и добили изразе (9) и (10) који треба да важи за готове епоксидне смоле:

$$\bar{x}'_n = \frac{\sum_{x=3}^{\infty} w_x}{\sum_{x=3}^{\infty} w_x / x} = \frac{1 - w_1}{1/x_n - w_1} = \frac{(3 - r)}{(1 - r)} \tag{9}$$

$$w_x' = w_x / (1 - w_1) = x r^{(x-3)} (1 - r)^2 / (3 - r). \tag{10}$$

У присуству велике концентрације алкоксидних јонова, која је утолико већа уколико је већа рН вредност реакционе смеше и уколико је мања концентрација фенолних група, могућа је анјонска полимеризација завршних епоксидних група:



Сваки пут када се одигра један елементарни процес анјонске полимеризације (11), један остатак епихлорхидрина постаје трофункционалан. Услед тога се полимерни молекули гранају, па могу и да постану умрежени. Број молекула се смањује, па се зато повећава молекулска тежина производа.

Ми смо на следећи начин израчунали средњи степен полимеризовања, по бројној заступљености, као функцију молског удела t полимеризованих завршних глицидил група:

- Број молекула мономера на почетку реакције = $1 + r$.
- Број молекула епихлорхидрина који није прореаговао = $(1 - r)^2$.
- Број прореагованих молекула мономера = $(1 + r) - (1 - r)^2 = r(3 - r)$.
- Број елементарних процеса (2) + (3) или (4) + (5) = $2r$.
- Број остатака епихлорхидрима у производу $1 - (1 - r)^2 = r(2 - r)$.
- Број завршних глицидил група $r(2 - r) \frac{2}{2 + n} = 2r(1 - r)$.
- Број елементарних процеса (11) = $2tr(1 - r)$.
- Број створених молекула полимера = $r(3 - r) - 2r - 2tr(1 - r) = r(1 - r)(1 - 2t)$.

$$\bar{x}_n = \frac{3 - r}{(1 - r)(1 - 2t)} \tag{12}$$

За $t=0$, то јесу у осуству анјонског полимеризовања (11), израз (12) се своди на раније изведени израз (9).

Средња молекулска тежина по бројној заступљености може да се израчуна полазећи од средњег степена полимеризовања (12) коришћењем следећег израза који проистиче из опште формуле диглицидилетара бисфенола А у једначини (1):

$$M = 340 + 284 n = 340 + 284 (x - 3)/2 \quad (13)$$

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

Синтеза течних ДГЕБА. — Епихлорхидрин и бисфенол А су стављани у хладан реактор, смеша је загревана до растварања бисфенола А, а онда је у порцијама додаван натријумхидроксид у љуспицама таквом брзином да се температура одржава око 100° , што је трајало око 1 час. Потом је производ у истом реактору ослобођен воде и вишка епихлорхидрина постепеним загревањем до 150° у маси и снижењем притиска до 50 mmHg. После хлађења на 70° додатком бензола таложан је натријумхидроксид и раствор одвајан одливањем и цеђењем. Производ је добијан одстрањивањем бензола дестиловањем под притиском од 25 mmHg уз загревање до 170° у маси.

Синтеза чврстих ДГЕБА. — Реакција је извођена као у претходном случају, са том разликом што је натријумхидроксид уношен у облику 10% воденог раствора. По завршетку реакције, водена фаза је одстрањивана, а органска прана врелом водом до неутралне реакције. Водена емулзија смоластог производа је сушена на 130° .

Испитивање ДГЕБА. — Молекулска тежина је мерена термоелектричном тонометријском методом у ацетону на 40° , помоћу инструмента Клауег.

Остали подаци о изведеним синтезама садржани су у табели I.

ТАБЕЛА I TABLEAU

Подаци о синтезама течних и чврстих епоксидних смола
Données sur la synthèse de résines époxydes liquides et solides

Почетни молски однос епихлорхи- дрин/бисфенол А Rapport molaire initial épichlorhy- dine/bisphenol A	Почетни молски однос NaOH/ епихлорхидрин Rapport molaire initial soude/ épichlorhydrine	Молекулска тежина (тонометријска) g/mol Masse moléculaire (tonometrie) g/mol
10,00	0,204	356
10,00	0,205	363
2,00	0,94	586
1,80	1,04	617
1,70	1,10	716
1,65	1,14	806
1,57	1,00	773
1,57	1,10	861
1,57	1,20	909
1,40	1,34	1010
1,40	2,00	1268
1,30	2,00	1417
1,22	1,12	1359
1,22	1,12	1682
1,22	1,12	1398
1,10	2,00	2490

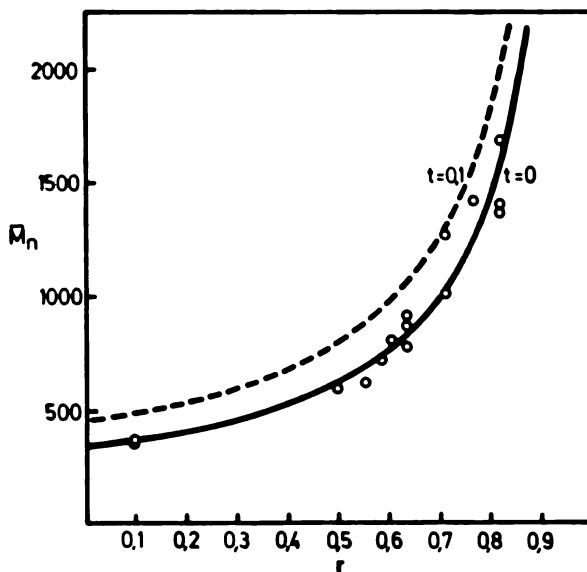
ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Зависност молекулске тежине епоксидних смола типа диглицидилетара бисфенола А од почетног молекулског односа бисфенола А и епихлорхидрина (r), каква се очекује према изразу (12) изведеном у овом раду, приказана је на слици 1. У одсуству анјонске полимеризације (11) очекује се зависност представљена пуном линијом, док испрекидана линија описује зависност за случај, одабран примера ради, када би молски удео завршних глицидил група анјонски полимеризованих (t) био 0,1.

Слика 1 Figure

Молекулска тежина епоксидних смола као функција почетног молекулског односа бисфенол А/епихлорхидрин. Пуна и испрекидава линија према изразима (9) и (12). Тачке представљају експерименталне резултате.

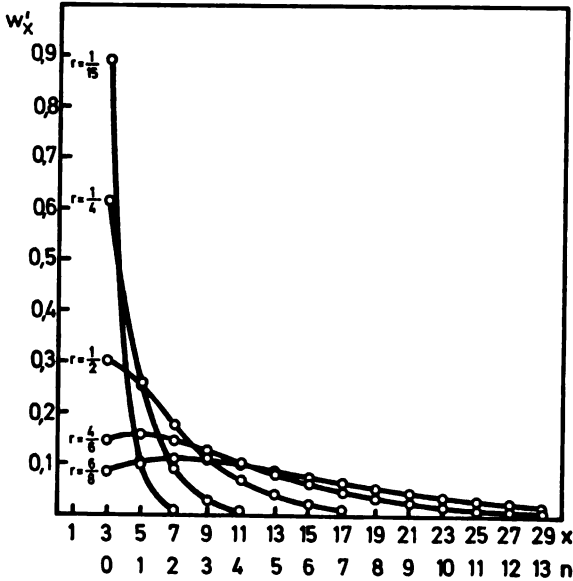
Masse moléculaire de résines époxydes comme fonction du rapport molaire initial bisphénol A/épichlorhydrine. Courbes correspondent aux expressions théoriques (9) et (12). Points représentent les résultats expérimentaux.



На истој слици 1 тачкама су приказани резултати сопствених експерименталних резултата. Види се да молекулска тежина производа добро одговара теоријском изразу (12). При томе се показује да у уобичајеним условима за синтезу епоксидних смола мање од 10% завршних глицидил група трпи анјонску полимеризацију.

На слици 2 приказана је расподела молекулских тежина према изведеном изразу (10). Ширина расподеле се повећава, то јест удео највише заступљене фракције смањује, са повећањем средњег степена полкондензације, односно са приближавањем односа бисфенола А/епихлорхидрин еквимолекулском. Једновремено, са порастом вредности r положај максимума се помера ка већим вредностима x . Када $r \rightarrow 0$, $w_3' \rightarrow 1$, то јест фракција за $x=3$ односно $n=0$ (мономерни ДГЕБА) постаје једини производ. Са повећањем вредности r удео фракције тримера се смањује, али она остаје тежински највише заступљена фракција све до вредности $r=3/5$, када постаје $w_3'=w_5'$. У следећем интервалу $3/5 < r < 5/7$ највише је заступљена фракција са $x=5$, при чему је њен удео највећи за $r=3/5$ и износи $w_5'=0,20$. Уопште узев, почев од фракције пентамера важи правило да је x -мер највише заступљена

фракција у интервалу $(x-2)/x < r < x/(x+2)$, да је њен удео у том интервалу највећи за $r = (x-2)/x$ и да износи $w_x' = 2[(x-2)/x]^{(x-3)/2} (x+1)^{-1}$.



Слика 2 Figure

Тежинска заступљеност фракције x -мера епоксидних смола према изразу (10).

Distribution pondérable du degré de polymérisation de résines époxydes selon l'expression (10).

R É S U M É

DE LA POLYCONDENSATION DE L'ÉPICHLORHYDRINE ET DU BISPHEAOL A

MIHAJLO S. JAČOVIĆ et MARA V. SREBRIC

Faculté de Technologie et Métallurgie, Université de Belgrade, B.P. 494, YU-11001 Belgrade, et Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

La réaction entre le dihydroxy-4,4' (diphényl-2,2) propane (bisphénol A) et l'épichlorhydridine du glycérol en excès, en présence de la soude, est considérée comme une polycondensation particulière dont le processus élémentaire consiste en deux réactions consécutives: condensation d'un ion phénoxyde avec un groupement époxyde [réaction (2) ou (4)], suivie d'une désactivation de l'ion alcoxyde formé [réaction (3) ou (5)]. Se basant à cette considération, les expressions théoriques sont proposées pour le degré de polymérisation moyen en nombre [expression (9), Figure 1] et la distribution pondérale du degré de polymérisation [expression (10), Figure 2] comme fonctions du rapport molaire initial du bisphénol A et de l'épichlorhydridine (r). Pour tenir compte de la contribution de la polymérisation anionique [réaction (11)] à l'augmentation de la masse moléculaire, l'expression (12) est dérivée comme fonction de la fraction molaire de groupements époxydes finals ayant été polymérisés (t). La masse moléculaire d'une série de résines époxydes liquides et solides synthétisées dans des conditions habituelles (Tableau I) correspond bien aux expressions théoriques ci-dessus (Figure 1).

(Reçu le 18 avril 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lee, K. Neville, „*Handbook of Epoxy Resins*“, McGraw-Hill Book Company, New York 1967, pp. 2—7.
2. W. G. Potter, „*Epoxy Resins*“, London Iliffe Books, London, 1970, p. 11.
3. M. С. Јаћовић, М. В. Сребрић, Књига резимеа Трећег југословенског конгреса за чисту и примењену хемију, Љубљана, 12. до 17. јуна 1972, p. VIII-78.
4. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877 (1936).

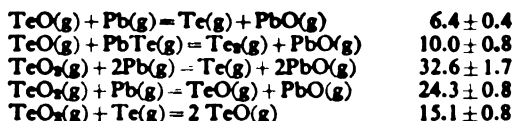
DETERMINATION OF DISSOCIATION ENERGIES OF GASEOUS TeO
 AND TeO₂ MOLECULES BY THE MASS SPECTROMETRIC
 KNUDSEN-CELL METHOD

KIRO P. ZMBOV and MIODRAG M. MILETIĆ

Laboratory of Physical Chemistry, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001
 Belgrade

(Received 19 May 1978)

Isomolecular exchange equilibria in the Pb-Te-O system have been studied by a mass spectrometric Knudsen-effusion technique. Enthalpy changes ΔH_0^0 (in kJ/mol) for the reactions:



have been determined by the Third-Law method. Using these values and the known dissociation energies of PbO, Te₂ and PbTe molecules, the dissociation energies of gaseous TeO and TeO₂ molecules were determined: $D_0^0(\text{TeO}) = 380.3 \pm 14.0$ kJ/mol, and $D_0^0(\text{TeO}_2) = 776.6 \pm 26.8$ kJ/mol.

Gaseous tellurium oxides have been subject of continuous interest because of their importance in reactions that occur in the production of radioactive ¹³¹I isotopes.

Several different experimental techniques have been employed to obtain thermodynamic data for TeO and TeO₂.

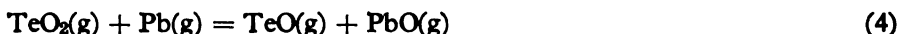
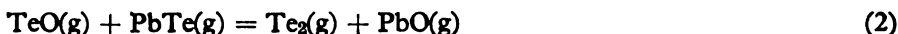
A value of $D_0^0(\text{TeO}) = 470.3$ kJ/mol was obtained¹ by the Birge — Sponer extrapolation of the vibrational levels of this molecule. This value was later corrected² to $D_0^0(\text{TeO}) = 376.6$ kJ/mol from analogy with O₂ and S₂ molecules, where the extrapolation gives values too high by a factor of 1.25.

Muenow *et al.*³ studied the decomposition reactions $\text{TeO(g)} = 1/2 \text{TeO}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)}$, and $\text{TeO}_2\text{(g)} = 1/2 \text{Te}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ by mass spectrometric Knudsen-effusion technique and obtained values of 387.0 ± 10.5 and 767.8 ± 8.4 kJ/mol for the dissociation energies of TeO and TeO₂ molecules, respectively.

The thermal decomposition of tellurium oxides was also studied by Staley⁴ at higher temperatures and in the presence of external flow of oxygen. From this study a value of $D_0^0(\text{TeO}) = 390.4 \pm 18.8$ kJ/mol is calculated, in reasonable agreement with the data of Muenow *et al.*³. However, the same calculations applied to the decomposition of TeO₂ give $D_0^0(\text{TeO}_2) = 800.8$ kJ/mol, considerably higher than the previous one.

Piacente *et al.*⁵ studied the vaporization of TeO_2 under neutral and reducing conditions and evaluated a value of $D_0^\circ(\text{TeO}_2) = 744.8 \pm 10.5$ kJ/mol.

In view of discrepancies in the existing literature data on the dissociation energies of the tellurium oxides, it was thought of interest to reinvestigate these molecules. The present work gives the results of a mass spectrometric study of five isomolecular exchange equilibria



from which the dissociation energies of TeO and TeO_2 molecules are derived.

EXPERIMENTAL

The principles of the mass spectrometric Knudsen-cell method for the study of high temperature equilibria have been described in detail previously.⁶ The mass spectrometer used in the present experiments is a 20 cm radius of curvature, 90° sector magnetic deflection instrument equipped with a Knudsen cell. Appropriate gaseous species were generated by heating a mixture of Pb and TeO_2 in a quartz crucible placed in a molybdenum Knudsen cell. The cell was heated resistively from a tungsten coil and the temperatures were measured by a calibrated Pt-Pt(10\%Rh) thermocouple pressed into a cavity at the bottom of the cell. The gaseous products effusing from the Knudsen cell enter the ion source of the mass spectrometer through a defining slit and are ionized by electron bombardment. The positive ions are analysed by the sector magnetic field and relative ion intensities are measured on a collector system consisting of an electron multiplier, a vibrating reed amplifier and a pen-recorder. A movable shutter placed between the cell and the ion source served to distinguish between the ions produced from the molecular beam effusing from the cell from the background peaks in the mass spectrum.

RESULTS AND DISCUSSION

When a mixture of Pb and TeO is heated in the cell above 850 K, Te^+ , Te_2^+ , TeO^+ , TeO_2^+ , Pb^+ , PbO^+ , and PbTe^+ ions are observed to result from electron bombardment of the neutral effusion beam. The appearance potentials of the ions $\text{Te}^+(9.0)$, $\text{Te}_2^+(8.5)$, $\text{TeO}^+(9.5)$, $\text{TeO}_2^+(11.0)$, $\text{Pb}^+(7.5)$, $\text{PbO}^+(9.0)$ and $\text{PbTe}^+(8.5)$ (in electron volts) determined by the vanishing current method with an uncertainty of ± 0.5 eV, are close to the ionization potentials of the corresponding neutrals⁷, indicating that these neutrals are present in the molecular beam.

The intensities of all ionic species were measured at various temperatures using electron energies 2.5 eV above the threshold potentials to avoid fragmentation. The measured intensities were then used to calculate the equilibrium constants for the gaseous reactions (1) to (5). No corrections for the ionization cross-sections and multiplier gains were applied in these calculations, since it was assumed that the correction factors would cancel in the isomolecular reactions of the type studied here.

From the equilibrium constants and the temperatures it was possible to calculate the Gibbs free energy changes, ΔG_T^0 , and enthalpy changes, ΔH_0^0 , of the reactions studied by the third law of thermodynamics:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \Delta H_0^0 + T\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T],$$

where K is the equilibrium constant, R — gas constant, S_T^0 — entropy. $(G_T^0 - H_0^0)/T = -S_T^0 + (H_T^0 - H_0^0)/T$ is the free energy function and $(H_T^0 - H_0^0)$ is the heat content.

The free-energy functions used in the third-law calculations of the reaction enthalpies were taken from the literature for Te(g) and TeO(g)⁸, Pb(g) and PbO(g)⁹, Te₂(g)¹⁰, PbTe(g)¹¹ and TeO₂(g)².

The equilibrium constants, free-energy functions and derived enthalpy changes for the reactions (1) and (2) are given in Table I, and those for the reactions (3), (4) and (5) are given in Table II.

TABLE I
Equilibrium Constants and Enthalpy Changes for the Reactions (1) and (2)

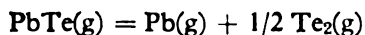
T/K	Reaction (1)				Reaction (2)		
	K	$-\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T]$ J/K · mol	ΔH_0^0 kJ/mol	K	$-\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T]$ J/K · mol	ΔH_0^0 kJ/mol	
857	1.87	14.4	7.87	2.61	-4.56	-10.57	
868	1.72	14.4	8.58	3.47	-4.77	-13.14	
878	1.52	14.4	9.54	3.18	-4.90	-12.76	
885	1.83	14.4	8.24	3.29	-5.02	-10.54	
888	1.60	14.4	9.29	2.27	-5.06	-10.54	
900	1.45	14.3	10.08	1.64	-5.17	-8.45	
912	1.62	14.3	9.37	1.18	-5.48	-6.28	
914	1.53	14.3	9.83	1.21	-5.48	-6.44	
		Mean value	9.12			-9.87	
		Standard deviation	±0.59			±0.84	

The dissociation energies of the TeO and TeO₂ molecules can be derived from the measured enthalpy changes of the reactions (1) to (5) and the known dissociation energies of the reference molecules PbO, PbTe and Te₂. It is appropriate therefore to discuss briefly the dissociation energies of these molecules.

The dissociation energy of PbO, 372.4 ± 5.0 kJ/mol given in the tables of Gurvich *et al.*⁷ is based on spectroscopic data for the electronic E state¹² and mass spectrometric determination of the heat of sublimation of solid PbO¹³.

The dissociation energy of Te₂, 259.4 ± 1.3 kJ/mol has been calculated⁷ as an average of the spectroscopic, photoionization and thermochemical data.

The tabulated value⁷ for the dissociation energy of PbTe, 242.7 ± 12.6 kJ/mol is based on the results of mass spectrometric studies of the equilibrium:



and a thermochemical cycle including $\Delta H_f(\text{PbTe})$ ^{11,14,15}.

The enthalpy change of the reaction for the isomolecular equilibrium (1) yields directly the difference in bond energies $\Delta H_0^0(1) = D_0^0(\text{TeO}) - D_0^0(\text{PbO})$, and thus a value of $D_0^0(\text{TeO}) = 381.6 \pm 5.8$ kJ/mol.

An independent value for the dissociation energy of TeO is obtained from the enthalpy change of the reaction (2) and the dissociation energies of Te_2 and PbTe molecules. The calculation yields $D_0^0(\text{TeO}) = 379.1 \pm 12.7$ kJ/mol, in close agreement with the value from the reaction (1).

From both measurements one calculates an average,

$$D_0^0(\text{TeO}) = 380.3 \pm 14.0 \text{ kJ/mol.}$$

The dissociation energy of TeO_2 was calculated from the enthalpy changes of the reactions (3), (4) and (5), (Table II).

By combining the enthalpy change of the reaction (3) with the dissociation energy of PbO, it is obtained, $D_0^0(\text{TeO}_2) = 777.4 \pm 7.3$ kJ/mol.

From the enthalpy change of the reaction (4) and the tabulated value of the dissociation energy of PbO, together with $D_0^0(\text{TeO})$ obtained in the present work, one obtains $D_0^0(\text{TeO}_2) = 777.0 \pm 14.9$ kJ/mol.

Similar calculations based on the reaction (5) yield $D_0^0(\text{TeO}_2) = 775.7 \pm 19.8$ kJ/mol.

All three values for the dissociation energy of TeO_2 are in excellent mutual agreement, leading to an average value of

$$D_0^0(\text{TeO}_2) = 776.6 \pm 25.8 \text{ kJ/mol.}$$

The results of all determinations of the dissociation energies of TeO and TeO_2 are summarized in the Table III.

It is evident from the Table III that the previous data¹⁻⁴ on the dissociation energy of TeO are concordant, within the limits of the experimental uncertainty, with the two values obtained in the present work. Thus, it is possible to calculate an average value from all existing experimental data

$$D_0^0(\text{TeO}) = 382.8 \pm 25.8 \text{ kJ/mol.}$$

Our average value of $D_0^0(\text{TeO}_2)$ is close to the data of Muenow *et al.*³. However, a larger discrepancy appears when this value is compared with the data of Staley⁴ and Piacente *et al.*⁵. It is therefore appropriate to discuss possible factors influencing the observed differences.

In the work of Piacente *et al.*⁵ the determination of the dissociation energy of TeO_2 is based on the measured heat of sublimation of TeO_2 , of 268.2 ± 4.2 kJ/mol and a thermochemical cycle involving the heat of sublimation of Te, 194.6 kJ/mol¹⁶, the heat of formation of TeO_2 , -328.9 ± 6.3 kJ/mol, as a mean value from two measurements^{17,18}, and the dissociation energy of O_2 , 456.1 kJ/mol¹⁹. However, by applying the same cycle with the most recent tabulated values⁷ of $\Delta H_s(\text{Te}) = 215$ kJ/mol and $D_0^0(\text{O}_2) = 497.9$ kJ/mol, one obtains $D_0^0(\text{TeO}_2) = 776.6$ kJ/mol, virtually identical with our value.

TABLE II
Equilibrium Constants and Enthalpy Changes for the Reactions (3), (4) and (5)

T/K	K	Reaction (3) $-\Delta[(G_T^\circ - H_0^\circ)/T]$ J/K mol	ΔH_0° kJ/mol	K	Reaction (4) $-\Delta[(G_T^\circ - H_0^\circ)/T]$ J/K mol	ΔH_0° kJ/mol	K	Reaction (5) $-\Delta[(G_T^\circ \times -H_0^\circ)/T]$ J/K mol	ΔH_0° kJ/mol
857	1.19	36.7	30.17	0.64	22.2	22.22	0.34	7.74	14.31
868	1.10	36.6	30.96	0.64	22.2	22.51	0.32	7.74	14.94
878	0.98	36.6	32.30	0.64	22.2	22.76	0.42	7.74	13.14
885	1.04	36.5	32.34	0.57	22.2	23.81	0.31	7.74	15.48
888	0.91	36.5	32.10	0.54	22.2	24.26	0.25	7.74	17.11
900	0.66	36.5	33.05	0.49	22.2	25.31	0.35	7.74	14.81
912	0.98	36.5	33.56	0.43	22.2	22.47	0.38	7.74	14.39
914	0.72	36.5	33.60	0.37	22.2	27.87	0.34	7.74	15.27
		Mean value	32.68			24.43			14.94
		Standard deviation	± 1.67			± 0.84			± 0.75

TABLE III

Summary of all Determinations of Dissociation Energies of TeO and TeO₂ (kJ/mol)

	Reaction	Method	Reference
$D_0^0(\text{TeO})$			
387.0 ± 8.4	$\text{TeO}(\text{g}) = 1/2 \text{Te}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2$	Mass spectrometry	(3)
390.4 ± 18.8	$\text{TeO}(\text{g}) = \text{Te}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2$	Mass spectrometry	(4)
376.6		Optical spectroscopy	(1, 2)
381.6 ± 5.8	$\text{TeO}(\text{g}) + \text{Pb}(\text{g}) = \text{Te}(\text{g}) + \text{PbO}(\text{g})$	Mass spectrometry	Present work
379.1 ± 18.7	$\text{TeO}(\text{g}) + \text{PbTe}(\text{g}) = \text{Te}_2(\text{g}) + \text{PbO}(\text{g})$	Mass spectrometry	Present work
$D_0^0(\text{TeO}_2)$			
767.8 ± 8.4	$\text{TeO}_2(\text{g}) = 1/2 \text{Te}_2(\text{g}) + \text{O}_2$	Mass spectrometry	(3)
800.8	$\text{TeO}_2(\text{g}) = \text{TeO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2$	Mass spectrometry	(4)
744.8 ± 10.5	$\text{TeO}_2(\text{g}) = \text{TeO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2$	Mass spectrometry	(5)
777.4 ± 7.3	$\text{TeO}_2(\text{g}) + 2\text{Pb}(\text{g}) = \text{Te}(\text{g}) + 2\text{PbO}(\text{g})$	Mass spectrometry	Present work
777.0 ± 14.9	$\text{TeO}_2(\text{g}) + \text{Pb}(\text{g}) = \text{TeO}(\text{g}) + \text{PbO}(\text{g})$	Mass spectrometry	Present work
775.7 ± 19.8	$\text{TeO}_2(\text{g}) + \text{Te}(\text{g}) = 2 \text{TeO}(\text{g})$	Mass spectrometry	Present work

The data of Staley⁴ on the decomposition reaction $\text{TeO}_2 = \text{TeO} + 1/2 \text{O}_2$ can be recalculated with use of new data on the dissociation energy of O_2^7 and on enthalpy increments of $\text{TeO}_2(\text{g})^3$ to obtain $D_0^0(\text{TeO}_2) = 792.4 \pm 18.8$ kJ/mol, in fair agreement with our value.

Giving an equal weight to all determinations of the dissociation energy of TeO_2 , an average value of

$$D_0^0(\text{TeO}_2) = 777.8 \pm 25.8 \text{ kJ/mol}$$

is obtained.

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ ЕНЕРГИЈА ДИСОЦИЈАЦИЈЕ ГАСОВИТИХ МОЛЕКУЛА TeO И TeO_2 ПОМОЋУ МАСЕНЕ СПЕКТРОМЕТРИЈЕ И КНУДСЕНОВЕ ВФУЗИОНЕ ЂЕЛИЈЕ

КИРО Ф. ЗМБОВ И МИОДРАГ М. МИЛЕТИЋ

Лабораторија за физичку хемију, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Београд — Винча

Извршено је масеноспектрометријско испитивање пара изнад реакционог система Pb-TeO_2 на температурама од 857 до 914 К. Детектовани су атоми Te и Pb , као и молекули TeO , TeO_2 , Te_2 , PbO и PbTe и измерене су њихове релативне обилности на разним температурама. Из ових мерења одређене су помоћу трећег закона термодинамике промене енталпија $\Delta H_0^0(\text{kJ/mol})$ за следеће изолекулларне реакције измене:

$\text{TeO}(\text{g}) + \text{Pb}(\text{g}) = \text{Te}(\text{g}) + \text{PbO}(\text{g})$	6,4 ± 0,4
$\text{TeO}(\text{g}) + \text{PbTe}(\text{g}) = \text{Te}_2(\text{g}) + \text{PbO}(\text{g})$	10,0 ± 0,8
$\text{TeO}_2(\text{g}) + 2\text{Pb}(\text{g}) = \text{Te}(\text{g}) + 2\text{PbO}(\text{g})$	32,6 ± 1,7
$\text{TeO}_2(\text{g}) + \text{Pb}(\text{g}) = \text{TeO}(\text{g}) + \text{PbO}(\text{g})$	24,3 ± 0,8
$\text{TeO}_2(\text{g}) + \text{Te}(\text{g}) = 2 \text{TeO}(\text{g})$	15,1 ± 0,8

Коришћењем тих вредности и познатих енергија дисоцијације молекула PbO, Te₂ и PbTe, одређивале су енергије дисоцијације молекула TeO и TeO₂: $D_0^0(\text{TeO}) = 380.3 \pm 14.0$ kJ/mol и $D_0^0(\text{TeO}_2) = 776.6 \pm 26.8$ kJ/mol. Резултати ранијих мерења термодинамичких величина гасовитих оксида телура су критички размотрени у поређењу са вредностима добијеним у овом раду. Показано је да се коришћењем нових података о молекулским константама референтних молекула постиже врло добро слагање између вредности разних аутора.

(Примљено 19. маја 1978)

REFERENCES

1. G. G. Chandler, H. J. Hurst and R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **88**, 105 (1965)
2. J. Drowart and P. Goldfinger, *Quart. Rev. (London)*, **20**, 545 (1966)
3. D. W. Muenow, J. W. Hastie, R. Hauge, R. Bautista and J. L. Margrave, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3210 (1969)
4. H. G. Staley, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4311 (1970)
5. V. Piscente, L. Malaspina, G. Bardi and R. Gigli, *Rev. Intern. Hautes Temp. Refract.*, **6**, 99 (1969)
6. K. F. Zmbov, *Bull. Soc. chim. Beograd.*, **42**, 793 (1977)
7. L. V. Gurvich, G. V. Karachevtsev, V. N. Kondrat'ev, Yu. A. Lebedev, V. A. Medvedev, V. K. Potapov, Yu. S. Khodoev, „Energija Razryva Khimicheskikh Svyazei. Potentsialy Ionizatsii i Srodstvo k Elektronu“ (Bond Dissociation Energies. Ionization Potentials and Electron Affinities). Nauka, Moscow 1974
8. K. K. Kelley, *U. S. Bur. Mines Bull.*, No. 584 (1964)
9. D. R. Stull and H. Porfiet, Editors, „*JANAF Thermochemical Tables*“, 2nd Edition, NSRDS-NBS-37, U. S. Gov't Printing Office, Washington, D. C. 1971
10. J. Drowart, C. E. Mayers, R. Szwarc, A. Vander Auwera-Mathieu and O. M. Uy, *High Temp. Sci.*, **5**, 482 (1973)
11. O. M. Uy and J. Drowart, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3221 (1969)
12. E. E. Vago and R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **50**, 449 (1947)
13. J. Drowart, R. Colin and G. Exsteen, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1376 (1965)
14. S. Smoes, F. Mandy, A. Vander Auwera-Mathieu and J. Drowart, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **81**, 45 (1972)
15. A. S. Pashenkin, A. V. Novoselova, *Zh. Fiz. Khim.*, **4**, 2651 (1959)
16. D. R. Stull and G. C. Sinke, „*Thermodynamic Properties of the Elements*“, Advan. Chem. Ser., No. 18, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 1956
17. A. Schneider and G. Zinte, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **308**, 290 (1961)
18. O. Kubachewski and E. Evans, „*Metallurgical Thermochemistry*“, Wiley, New York 1956, p. 274
19. P. Brix and G. Herzberg, *Can. J. Phys.*, **32**, 110 (1954).

THERMODYNAMICS OF EXTRACTION OF NITRIC ACID WITH TRI-*n*-BUTYL PHOSPHATE

DORĐE M. PETKOVIĆ

*Chemical Dynamics Laboratory, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001
Belgrade*

(Received 20 June 1978)

The extraction of nitric acid from aqueous solutions with TBP in different organic diluents has been studied by determination of the thermodynamic equilibrium constants. For this purpose the original method developed in our Laboratory has been used. The obtained value of the constant has been proved by calculation of the activity coefficients of the species in the organic phase. The values of the equilibrium constant of nitric acid extraction with TBP in *n*-hexane (0.18), cyclohexane (0.17), carbon tetrachloride (0.081), benzene (0.11), and chloroform (0.022), given in the parentheses, have been correlated by the use of an empirical polarity factor of the diluent. The study of the influence of temperature on the extraction of nitric acid with TBP in *n*-hexane has led to the value of standard enthalpy of -7.1 kJ/mol.

The studies on the system nitric acid-TBP-diluent are of basic importance in the large-scale recovery of uranium, thorium, plutonium, and other elements from spent nuclear fuels and of uranium in its original purification from ore concentrates. A number of papers¹ were published and the purpose of the present work has been to describe the influence of diluent, temperature and the TBP concentration on the extraction of nitric acid with TBP. On the other hand, the investigated system has enabled an illustration of the applicability and the simplicity of the method we have proposed² for determination of the thermodynamic equilibrium constants of extraction processes.

The mechanism of the extraction of nitric acid with TBP, shown in eq. (1),



has been generally assumed because TBP has one basic phosphoryl oxygen and nitrate ion of nitric acid is moderately basic. This extraction mechanism is valid only below 7*M* nitric acid in the aqueous phase¹. The equilibrium constant expression of the process presented in eq. (1) is given by eq. (2):

$$K = \frac{a_{\text{HNT}(\text{org})}}{a_{\text{H}} a_{\text{N}} a_{\text{T}(\text{org})}} \quad (2)$$

Here, K is the equilibrium constant in the 1/mol scale and a refers to the activity of the species involved in eq. (1) and they are denoted by the corresponding subscripts. The subscript org denotes the organic phase and for the aqueous phase a subscript is omitted. The standard state for the aqueous solution is infinite dilution of nitric acid whereas for the organic phase it is infinite dilution of nitric acid solvate and of the free TBP in the water-saturated diluent.

Some water is coextracted both with TBP and with TBP-solvate but the composition of corresponding hydrates has not been well established to be used in the present study³. Although the knowledge of the interaction of TBP and of TBP-solvate with diluents^{4,5} can help in the prediction of the characteristics of extraction systems, a quantitative interpretation of the diluent effect on the process described by eq. (1) has not been performed. Therefore, the equilibrium constant values obtained in this work have to be regarded as overall equilibrium constants.

EXPERIMENTAL

Nitric acid, *p. a.* Merck, was used without further purification. TBP and diluents, all BDH, were purified by fractional distillation. To remove ethanol, chloroform was beforehand rinsed in distilled water

Distribution equilibria of nitric acid between TBP-diluent and water were achieved by agitating the two phases in a Griffin flask shaker in a thermostated room at 20°, within one hour. After the equilibration the samples were centrifuged and aliquots were taken from both phases. Equilibrium was reached since the concentrations of distributing species in both phases remained unchanged after 30 minutes of the agitation.

The concentration of nitric acid, in both phases, was determined by titrating it with a standard solution of sodium hydroxide.

RESULTS AND DISCUSSION

The study of nitric acid extraction equilibrium has been carried out using eq. (3), obtained by the algebraic transformation of eq. (2). The experimental data have been plotted as functionality given by eq. (4),

$$\log \frac{1}{a_{\text{H}} a_{\text{N}}} = \log K + \log \frac{a_{\text{T}(\text{org})}}{a_{\text{HNT}(\text{org})}} \quad (3)$$

$$\log \frac{1}{a_{\pm}^2} = f(C_{\text{HNT}(\text{org})}) \quad (4)$$

where C is the concentration on the molar scale. The ordinate value of the inflection point has been equalized with $\log K$ since $a_{\text{T}(\text{org})} = a_{\text{HNT}(\text{org})}$ is valid at the inflection point. Some additional arguments were published elsewhere². The location of the inflection point has been carried out by plotting the value $\Delta \log(1/a_{\pm}^2)/\Delta C_{\text{HNT}(\text{org})}$ as a function of $C_{\text{HNT}(\text{org})}$. The obtained maximum should show the abscissa of the inflection point. The uncertainty of the location of the inflection point leads to the error in the $\log K$ value up to about 10%. Due, perhaps, to the asymmetry of the curves obtained by eq. (4), the use of a simple third degree polynomial, in order to fit the experimental data and to locate the inflection point, could not be successfully applied. Our further efforts are directed towards a search for a better algorithm for a general solution of the location of the inflection point by means of an electronic computer.

The mean ion activities of nitric acid, a_{\pm} , have been taken from the literature⁶. The concentration of $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}_{\text{org}}$ solvate has been approximated by the total concentration of nitric acid in the organic phase. Fig. 1 illustrates the application of eq. (4). The experimental data were taken from the literature⁷ in

order to ensure the objectivity. As one can see, all the curves have the inflection points with the same values of the ordinate, as a matter of course within the limits of the errors of the graphical location of the inflection points.

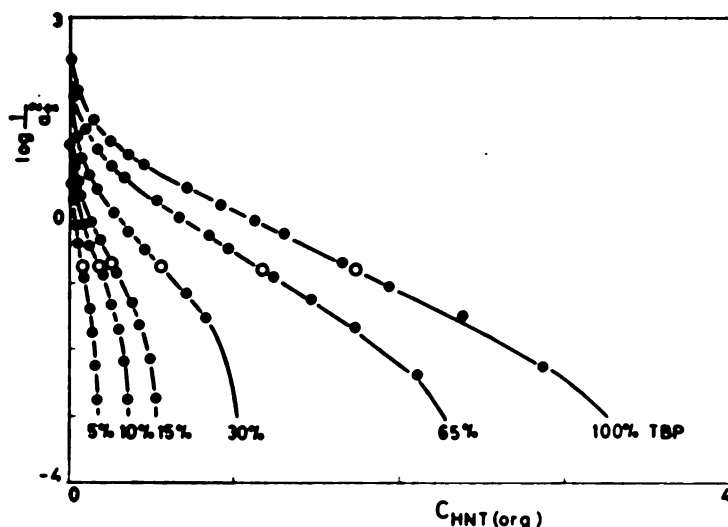


Fig. 1. The presentation of experimental data on the system nitric acid-TBP- amso⁷ by eq. (4). The circles denote the positions of inflection points

In order to prove that the ordinate value of inflection point gives the thermodynamic equilibrium constant, the activity coefficients of $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}_{\text{org}}$ and free TBP_{org} species have been calculated. For this purpose a graphical integration of the apparent extraction constant values^{8,9}, eqs. (5—7)

$$K' = \frac{C_{\text{HNT}(\text{org})}}{a_{\pm}^2 C_{\text{T}(\text{org})}} \quad (5)$$

$$\ln y_{\text{T}(\text{org})} = - \frac{1}{C_{\text{HNT}(\text{org})}} \int_m^n C_{\text{HNT}(\text{org})} d \ln K' \quad (6)$$

$$\ln y_{\text{HNT}(\text{org})} = - \frac{1}{C_{\text{T}(\text{org})}} \int_m^n C_{\text{T}(\text{org})} d \ln K' \quad (7)$$

where $n = \ln K'$ and $m = \ln K'$ (for $K' \rightarrow 0$), has been performed using literature data⁷ on the system water — nitric acid — 100% TBP. Here K' is the apparent equilibrium constant and y is the molar activity coefficient of the species denoted by the subscript. The activity coefficients calculated by eqs. (5—7) have the pure component as the standard state. Since we deal with the ratio $y_{\text{HNT}(\text{org})}/y_{\text{T}(\text{org})}$ we may use them to calculate the thermodynamic equilibrium constant as $K = K' y_{\text{T}(\text{org})}/y_{\text{HNT}(\text{org})}$ assuming that $y_{\text{HNT}(\text{org})}^{\circ}/y_{\text{T}(\text{org})}^{\circ}$ is equal to unity. Here, the superscript zero denotes the activity coefficient defined by the pure component as

the standard state but approximated at infinite dilution. Fig. 2A illustrates the use of eqs. (5—7) while Fig. 2B shows the difference between the values of $\log K$ (points) and $\log K'$ (circles). The area under the curve in Fig. 2A, subjected to the graphical integration, is cross-hatched. As one can see from Fig. 2 the calculated value of K is constant in the whole range of TBP concentration and it is in very good agreement with the K value obtained from the inflection point.

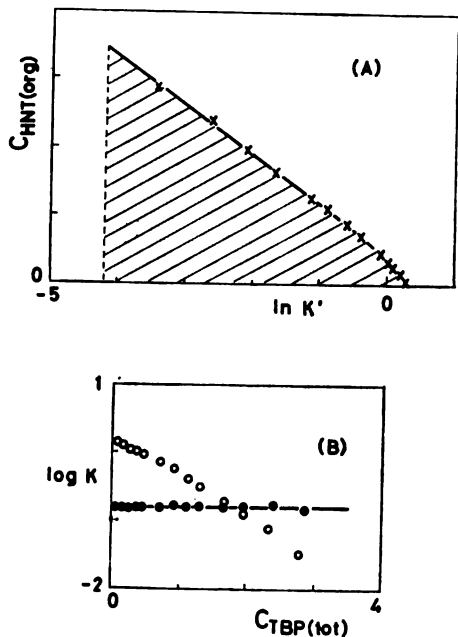


Fig. 2. The presentation of experimental data on the system⁷ nitric acid-100% TBP by eq. (6) (A) and calculated K values (points) and experimental K' values (circles) (B)

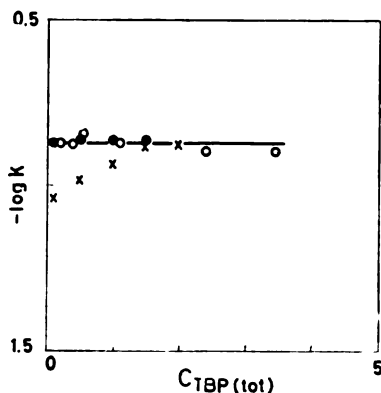


Fig. 3. The extraction constants of nitric acid, determined by eq. (4), for different total concentrations of TBP in *n*-hexane (●), amsco (○) and carbon tetrachloride (×)

The influence of the total TBP concentration on the extraction constant is shown in Fig. 3. The distribution data of nitric acid between water and TBP in *n*-hexane or carbon tetrachloride are given in Table I. The literature data on the same system but with amsco⁷ as diluent have been also used and the extraction constants determined by our method are included in Fig. 3. It is seen that the same value of the extraction constant, within errors of the graphical location of inflection points, has been obtained for different concentration of TBP if inert diluents (*n*-hexane and amsco) have been used. This is not the case with carbon tetrachloride as diluent, since the change of the extraction constant value takes place when carbon tetrachloride replaces TBP. It can be explained by formation of a $\text{TBP} \cdot \text{CCl}_4$ solvate^{4,5}, that is by the substitution of the process shown in eq. (1) by another one where an adduct equilibrium should simultaneously exist.

The experimental data on the extraction of nitric acid with 0.1M TBP solutions in different diluents are given in Table II. The thermodynamic extrac-

TABLE I
Distribution data, $C_{\text{HNO}_3(\text{org})}/C_{\text{HNO}_3(\text{aq})}$, on the extraction of nitric acid with different total concentration of TBP at 20°C

(a) Carbon tetrachloride		(b) Benzene	
<u>0.1M TBP</u> : 0.0010(0.093); 0.0030(0.470); 0.0050(0.916); 0.0110(1.398); 0.018(1.830); 0.0214(2.076); 0.0270(2.280); 0.0346(2.520); 0.0402(2.760); 0.0470(3.000); 0.0536(3.230); 0.0590(3.460); 0.0646(3.730); 0.0700(3.950); 0.0750(4.150); 0.0826(4.650); 0.0880(4.700); 0.0960(5.600).	<u>0.5M TBP</u> : 0.0010(0.093); 0.0090(0.457); 0.0330(0.900); 0.0700(1.288); 0.1166(1.750); 0.1355(1.940); 0.1585(2.140); 0.1960(2.410); 0.2200(2.660); 0.2610(2.870); 0.2770(3.040); 0.2950(3.250); 0.3200(3.480); 0.3500(3.740); 0.3700(3.950); 0.4000(4.410); 0.4250(4.860); 0.4500(5.350).	<u>0.1M TBP</u> : 0.0004(0.093); 0.0028(0.462); 0.0096(0.924); 0.0200(1.375); 0.0318(1.830); 0.0372(2.040); 0.0446(2.300); 0.0510(2.510); 0.0574(2.760); 0.0636(3.040); 0.0682(3.250); 0.0730(3.480); 0.0760(3.710); 0.0794(4.040); 0.0824(4.210); 0.0890(4.750); 0.0928(5.080); 0.0960(5.470).	<u>0.5M TBP</u> : 0.0018(0.095); 0.0230(0.446); 0.0673(0.864); 0.1166(1.300); 0.1683(1.730); 0.1960(1.950); 0.221(2.120); 0.250(2.360); 0.270(2.500); 0.291(2.760); 0.314(3.010); 0.332(3.220); 0.352(3.400); 0.368(3.630); 0.386(3.910); 0.413(4.330); 0.436(4.800); 0.455(5.130).
<u>1.0M TBP</u> : 0.002(0.092); 0.027(0.442); 0.085(0.844); 0.170(1.236); 0.255(1.628); 0.295(1.840); 0.345(2.010); 0.380(2.230); 0.430(2.430); 0.482(2.620); 0.520(2.820); 0.570(3.000); 0.600(3.200); 0.640(3.430); 0.670(3.600); 0.730(3.980); 0.800(4.550); 0.840(4.850).	<u>1.5M TBP</u> : 0.0043(0.088); 0.0533(0.414); 0.160(0.800); 0.274(1.090); 0.389(1.490); 0.458(1.620); 0.500(1.750); 0.542(1.870); 0.580(1.980); 0.620(2.100); 0.710(2.390); 0.750(2.450); 0.800(2.680); 0.824(2.780); 0.874(3.000); 0.892(3.100); 0.930(3.280); 1.040(3.640); 1.180(4.550).	<u>1.0M TBP</u> : 0.0063(0.1115); 0.0583(0.4220); 0.1470(0.7900); 0.242(1.160); 0.226(1.540); 0.402(1.950); 0.425(1.980); 0.466(2.180); 0.490(2.310); 0.520(2.490); 0.550(2.620); 0.580(2.790); 0.610(2.940); 0.636(3.100); 0.662(3.260); 0.680(3.450); 0.720(3.760); 0.755(4.040); 0.842(4.820).	<u>1.5M TBP</u> : 0.0073(0.090); 0.0866(0.390); 0.225(0.700); 0.372(1.050); 0.460(1.180); 0.575(1.670); 0.620(1.810); 0.664(1.960); 0.712(2.110); 0.746(2.240); 0.775(2.400); 0.830(2.570); 0.875(2.710); 0.920(2.900); 0.940(3.010); 0.972(3.170); 1.060(3.540); 1.125(3.850); 1.210(4.500).
<u>2.0M TBP</u> : 0.085(0.395); 0.225(0.730); 0.342(1.060); 0.506(1.370); 0.613(1.650); 0.675(1.800); 0.734(1.930); 0.768(2.000); 0.850(2.200); 0.920(2.370); 0.965(2.450); 1.040(2.670); 1.130(2.860); 1.240(3.200); 1.330(3.430); 1.410(3.770); 1.520(4.280); 1.600(4.620); 1.670(5.120).			

tion constant values, determined by plotting the data by eq. (4), are shown in Table III. The influence of diluent on the value of the extraction constant has been considered using the empirical polarity factor¹⁹, E_T , of the diluents in which

TABLE II

Distribution data, $C_{\text{HNO}_3(\text{org})}/C_{\text{HNO}_3}$, on the extraction of nitric acid with 0.1M TBP solutions in different diluents. The results for *n*-hexane and carbon tetrachloride are given in Table I.

Cyclohexane: 0.0006(0.090); 0.0030(0.460); 0.0102(0.940); 0.0250(1.550); 0.0324(1.850); 0.0386(2.060); 0.0446(2.250); 0.0506(2.480); 0.0568(2.740); 0.0622(2.970); 0.0674(3.220); 0.0722(3.460); 0.0770(3.690); 0.0812(3.910); 0.0840(4.160); 0.0882(4.600); 0.0922(5.050); 0.0944(5.500).

Benzene: 0.0004(0.0875); 0.0026(0.464); 0.0076(0.905); 0.0172(1.405); 0.0290(1.850); 0.0350(2.070); 0.0416(2.290); 0.0482(2.550); 0.0546(2.750); 0.0610(2.980); 0.0662(3.210); 0.0720(3.460); 0.0764(3.710); 0.0810(3.950); 0.0854(4.170); 0.0918(4.650); 0.0968(5.070); 0.1016(5.580).

Chloroform: 0.0006(0.0885); 0.0010(0.464); 0.0016(0.990); 0.0036(1.425); 0.0064(1.880); 0.0084(2.110); 0.0110(2.360); 0.0142(2.580); 0.0172(2.780); 0.0218(3.050); 0.0256(3.290); 0.0304(3.510); 0.0354(3.730); 0.0410(3.970); 0.0468(4.200); 0.0700(5.140); 0.0760(5.460).

TABLE III

Thermodynamic extraction constants of nitric acid (K) and an empirical polarity factor (E_T).

Diluent	$\log K$	E_T
hexane	-0.75	30.9
cyclohexane	-0.77	31.2
carbon tetrachloride	-1.09	32.5
benzene	-0.94	34.5
chloroform	-1.66	39.1

the extraction of nitric acid with TBP occurs. This factor is defined as a solvent polarity parameter based on the solvent dependent electronic $\pi \rightarrow \pi^*$ transition for *N*-phenolpyridinium betaines. Reinhard¹⁰ showed the existence of a linearity between the logarithm of reaction constants and E_T values of the solvents. Fig. 4 illustrates that functionality for the system HNO_3 —0.1M TBP—diluent.

The effect of temperature on the extraction of nitric acid with TBP in hexane solution has been the subject of our further investigation. The distribution of nitric acid between water and 0.1M TBP solution in *n*-hexane has been measured at different temperatures. The experimental data are given in Table IV and the enthalpy change (ΔH°), associated with the extraction of nitric acid with TBP in hexane, has been calculated from the plot in Fig. 5 as $\Delta \log K/\Delta(1/T) = -\Delta H^\circ/2.303R$. The equilibrium constant values of reaction (1), for different temperatures, and calculated thermodynamic quantities have been summarized in Table

V. It is seen that the extraction of nitric acid with TBP in *n*-hexane is endothermic. The value of ΔH° obtained in this work is in poor agreement with the literature data^{11,12}. This can be explained by the difference in approach to the determination

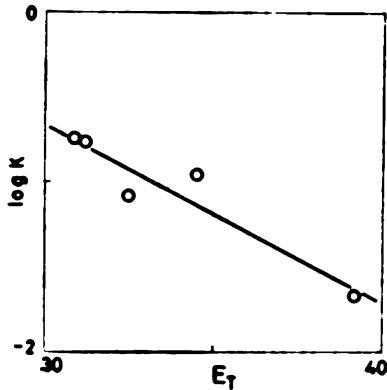


Fig. 4. Extraction constants of nitric acid plotted against a solvent polarity factor⁸

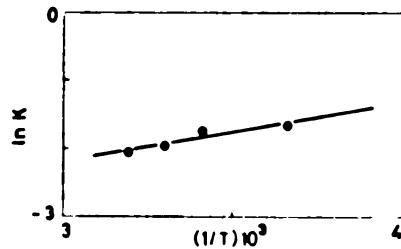


Fig. 5. The change of extraction constant of nitric acid with temperature

TABLE IV

Distribution data, $C_{\text{HNO}_3(\text{org})}/C_{\text{HNO}_3}$, on the extraction of nitric acid with 0.1M TBP in *n*-hexane for different temperatures.

0°C: 0.0012(0.084); 0.0036(0.452); 0.0114(0.930);
0.0220(1.405); 0.0330(1.850); 0.0350(1.910); 0.0454(2.310);
0.0512(2.540); 0.0576(2.760); 0.0632(3.020); 0.0682(3.250);
0.0716(3.500); 0.0762(3.790); 0.0800(4.020); 0.0834(4.200);
0.0892(4.690); 0.0926(5.130); 0.0954(5.500).

20°C: The results are given in Table I.

30°C: 0.0006(0.114); 0.0028(0.464); 0.0096(0.920);
0.0198(1.380); 0.0322(1.870); 0.0382(2.060); 0.0452(2.310);
0.0514(2.560); 0.0576(2.800); 0.0640(3.000); 0.0696(3.250);
0.0750(3.480); 0.0782(3.6700); 0.0820(3.950); 0.0854(4.190);
0.0910(4.720); 0.0950(5.170); 0.0974(5.610).

40°C: 0.0008(0.113); 0.0026(0.434); 0.0096(0.930);
0.0196(1.380); 0.0324(1.840); 0.0384(2.060); 0.0456(2.300);
0.0512(2.530); 0.0578(2.790); 0.0628(3.040); 0.0692(3.260);
0.0730(3.480); 0.0778(3.690); 0.0812(3.940); 0.0854(4.180);
0.0925(4.680); 0.0960(5.150); 0.0980(5.530).

of temperature dependence of the apparent constants and distribution coefficients. On the other hand the heat of dilution of the reactants to the standard state has

TABLE V

Equilibrium constant (K), free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°), and entropy changes (ΔS°) associated with extraction of nitric acid with 0.1M TBP in n-hexane

$t^\circ\text{C}$	$\log K$	ΔG° kJ mol ⁻¹	$-\Delta H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$-\Delta S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
0	-0.72	3.8	7.1	39.7
20	-0.75	4.2	7.1	38.6
30	-0.85	4.9	7.1	39.7
40	-0.89	5.3	7.1	39.7

been usually neglected. The value of ΔH° determined in this work, due to the use of thermodynamic equilibrium constants, may be favoured.

ИЗВОД

ТЕРМОДИНАМИКА ЕКСТРАКЦИЈЕ АЗОТНЕ КИСЕЛИНЕ
СА ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФАТОМ

БОРБЕ М. ПЕТКОВИЋ

*Лабораторија за хемијску динамику, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 552,
11001 Београд*

Изучавана је екстракција азотне киселине из водених раствора са три-*n*-бутилфосфатом (ТБП) у различитим разблаживачима одређивањем термодинамичких констаната хемијских равнотежа. У том циљу коришћен је оригиналан метод развијен у нашој Лабораторији. Добијена вредност константе равнотеже потврђена је израчунавањем коефицијената активности врста у органској фази. Вредности констаната екстракције азотне киселине са ТБП у *n*-хексану (0,18), циклохексану (0,17), угљентетрахлориду (0,081), бензолу (0,11) и хлороформу (0,022), дате у заградама, повезане су коришћењем једног фактора поларности разблаживача. Изучавање утицаја температуре на екстракцију азотне киселине са ТБП у *n*-хексану довело је до вредности стандардне моларне енталпије од 7,1 kJ.

(Примљено 20. јуна 1978)

REFERENCES

1. Y. Marcus, „Critical Evaluation of Some Equilibrium Constants Involving Organophosphorus Extractants“, IUPAC Additional Publication, Butterworths, London 1974, p. 33
2. D. M. Petković, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1 (1978)
3. D. M. Petković and Z. B. Maksimović, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 2031 (1977)
4. D. M. Petković and B. A. Kezele, in „Proc. Intern. Solv. Extr. Conf.“, The Hague, 1971, The Society of Chemical Industry, London 1971, p. 319
5. D. M. Petković and Z. B. Maksimović, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 297 (1976)
6. Y. Marcus and A. S. Kertes, „Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes“, Wiley, New York 1969, p. 923
7. W. Davis, Jr., *Nucl. Sci. Eng.*, **14**, 159 (1962)
8. E. Högföldt, *Arkiv Kemi*, **5**, 147 (1952)
9. M. A. Ryazanov, *Zh. Fiz. Khim.*, **45**, 1812 (1971)
10. Ch. Reinhardt, „Lösungsmittel-Effekten der organischen Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim 1969, p. 136
11. T. H. Siddall III, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4176 (1959)
12. A. Kettrup and H. Specker, *Z. Anal. Chem.*, **230**, 241 (1967).

**^1H AND ^{13}C NMR STUDY OF SORBED METHANOL IN A SYSTEM
METHANOL - 13 X ZEOLITE**

NENAD O. JURANIĆ, DRAGOMIR B. KARALIĆ, SLOBODAN I. MACURA
and DUŠAN R. VUČELIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade and Department of General and Physical
Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Studentski trg 16,
YU-11000 Belgrade*

(Received 15 May 1978)

The proton NMR relaxation in a system 13 X zeolite—sorbed methanol was investigated in the temperature range 110—450°C. On the basis of a relaxation analysis it was established that there are two phases of sorbed methanol. A major part of the methanol forms clusters with interactions similar to those in bulk methanol; in this phase methanol is relatively mobile and preserves a fast rotation of the CH_3 group up to 110 K. A small amount of the methanol is bound very tightly to the aluminosilicate framework, is poorly mobile and the relaxation is brought about in part by paramagnetic impurities. The ^{13}C NMR spectra confirm that a major part of the methanol is little influenced by the aluminosilicate framework and indicate that there is an interaction of methanol with the framework through the -OH group.

In sorption of methanol on a zeolite a large sorption heat (120 kJ/mol) is released; in thermal desorption it is impossible to desorb all the methanol, but a part of it decomposes on the zeolite which is indicative of a strong interaction of methanol with the zeolite surface. DT analysis shows the existence of at least two different phases of sorbed methanol. On the basis of this, a methanol-zeolite system appears to be very interesting for NMR study. Proton relaxation analysis might prove the existence and number of phases of sorbed methanol. In ^{13}C spectra a large chemical shift is to be expected because of the strong interaction with the surface.

However, in former investigations of sorbed methanol no significant effects were observed. Methanol sorbed on sodium and hydrogen Y-zeolite was investigated by Salvador and Fripiat¹ using the PMR method. Methanol sorbed on porous glasses² and silicagel³ was investigated still earlier. Diffusion coefficients similar to those for other molecules in sorbed state were found. Salvador and Fripiat concluded that proton relaxation in Y-zeolite is primarily due to methanol diffusion in the zeolite cage. Experimental data have not enabled them to determine the value of the rigid lattice second moment, hence the problem of correlation time distribution and of the existence of several relaxation phases remained open. Methanol sorbed on a 13 X zeolite has not yet been investigated.

In the present paper on the basis of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy we shall consider the following:

- existence of several phases of sorbed methanol
- the relaxation time distribution width

- the value of the rigid lattice second moment and in this connection the rotation of the CH_3 group
- interaction of methanol with the zeolite surface in a system 13 X zeolite-methanol.

EXPERIMENTAL

For measurements use was made of a 13 X zeolite (Union Carbide) for which a 5–10 μm fraction was separated. Methanol (Merck, *p.a.*), purified by fractional distillation, was sorbed in a completely closed vacuum system up to a definite degree of coverage.

^1H Measurements

Relaxation times were determined in the standard way: T_1 by a 180–90° sequence, and T_2 by spin echo and by the Carr-Purcell sequence on a 90 MHz Bruker SXP-100 spectrometer. In the rigid lattice region, T_2 was determined from FID. Measurements were made in the temperature range 140–350 K. Temperature was maintained constant to within $\pm 1^\circ$ by a stream of nitrogen cooled by liquid nitrogen.

Wide-line spectra were obtained by a Fourier transformation on accumulation of signals.

^{13}C Spectra

Measurements were made on a Bruker SXP-100 spectrometer in Fourier transform/proton noise decoupled or not decoupled mode at 22.63 MHz and at a temperature of 25°. The chemical shift is given relative to TMS by using dioxane as internal standard in the case of liquid methanol or as external standard in the case of sorbed methanol. Namely, in measuring sorbed methanol the capillary filled with dioxane was placed at the center of the sample tube.

RESULTS AND DISCUSSION

a) Decay of ^1H magnetization

In the temperature range investigated the decay of magnetization with time was simply exponential. From this it follows that if in the system there are several relaxation phases of comparable population, there is a complete exchange between them in the sense of the Zimmerman-Brittin definition⁴. The existence of a phase with which the exchange is incomplete is not ruled out if its representation is less than 1%, so that its contribution is not directly observed.

b) Dependence of T_1 and T_2 on temperature

Relaxation times T_1 and T_2 as a function of reciprocal temperature are shown in Figs. 1a-d for different degrees of coverage with methanol. In the temperature range investigated there is no minimum in the relaxation time T_1 , i.e. $\omega\tau_c \gg 1$ in the entire range. As the temperature decreases T_1 very rapidly reaches a limiting value, indicating a relaxation through paramagnetic impurities.

Relaxation time T_2 yields more direct information. The limiting value of T_2 is well defined in the rigid lattice region, which makes it possible to calculate the second moment. It is also noticed that there is an upper limit of T_2 (possible maximum or inflection), which may appear due to the beginning of exchange with a phase of a small population and of a short relaxation time.

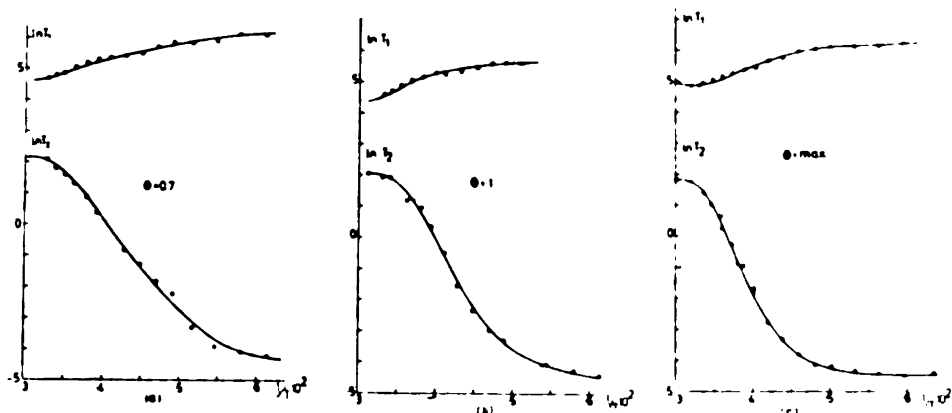


Fig. 1. Proton relaxation times as a function of reciprocal temperature for different degrees of coverage of the zeolite with methanol (a) $\theta = 0.7$; b) $\theta = 1.0$; c) $\theta = \text{max}$. o experimental data, — according to equation (10) with parameters from Tables I and II.

c) Rigid Lattice Second Moment

The value of T_2 in the rigid lattice region (Figs. 1a-d) is $T_2 \approx 1.2 \times 10^{-5}$ s which corresponds to a value of the second moment of $7 \times 10^{-6} \text{ T}^2$. This value shows that the second moment in methanol is considerably reduced and that there is certainly a fast rotation of the CH_3 group. This is also confirmed by wide-line PMR spectra in this temperature range (Fig. 2); the shape of the line is charac-

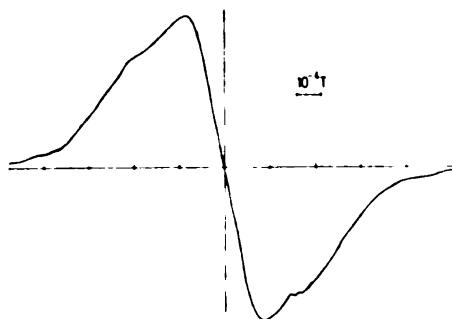


Fig. 2. Wide-line PMR spectrum of methanol sorbed on zeolite at a temperature of 150 K and $\theta = 1$.

teristic of a rotating three-spin system⁸. Furthermore, this shows that the proton-proton dipolar interaction is the basic relaxation mechanism.

d) Dependence of T_1 on Frequency

The dependence of T_1 on frequency is shown in Fig. 3. It is noticed that there is a linear proportionality between T_1 and frequency or field strength H_0 . This indicates that the relaxation is not considerably affected by paramagnetic centers, since a relaxation by a direct contact with paramagnetic centers would lead to a proportionality to H_0^2 , while in the case of a relaxation through a spin diffusion process one would expect a proportionality to $\sqrt{H_0^6}$.

e) ^{13}C Spectra

^{13}C spectra show that, in spite of the very large sorption heat of methanol, no considerable change occurs in the chemical shift of the carbon from the methyl group when it is sorbed (Fig. 4a) relative to liquid methanol (Fig. 4b). There is also no appreciable change in the coupling constant $J_{\text{C-H}}$ in sorbed methanol

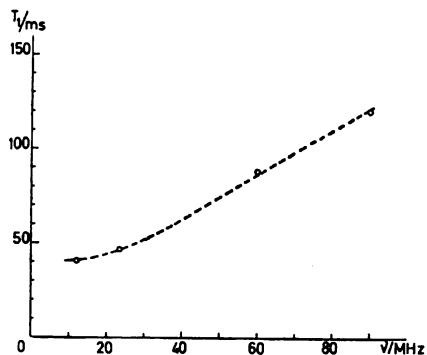


Fig. 3. Dependence of the proton relaxation time T_1 on frequency of methanol sorbed on zeolite ($\theta=1$).

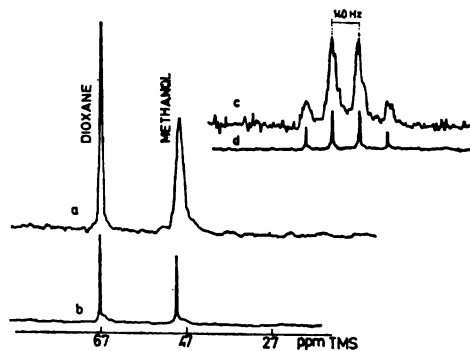


Fig. 4. ^{13}C spectra of methanol: a) sorbed methanol, in resonance noise decoupled spectra, b) liquid methanol, in resonance noise decoupled spectra, c) sorbed methanol, undecoupled spectra, d) liquid methanol, undecoupled spectra.

(Fig. 4c) relative to liquid methanol (Fig. 4d). The upfield chemical shift of ≈ 0.5 ppm may be an indication of a somewhat increased electron density at the carbon atom. Such small changes in the ^{13}C spectrum show that the methyl group is not tightly bound to the surface, which is in agreement with the free rotation of CH_3 observed in the proton spectrum (*vide supra*). Hence the binding to the surface probably proceeds through the OH group, whereby a change in polarity of the O—H bond may lead to a small change in electron density at the carbon atom.

From this qualitative analysis of the results (inserts a, b, c, d) it follows that a major part of sorbed methanol is in a state in which the interaction with the zeolite framework through the hydroxyl group considerably reduces its mobility. However, the limited diffusion and fast rotation of the CH_3 group ensure a sufficiently short correlation time of the proton-proton dipolar interaction for the relaxation through paramagnetic centers to be negligible. The temperature dependence of the relaxation time T_2 indicates exchange with a methanol phase of a small population and low mobility; in this phase the relaxation through paramagnetic impurities may be considerable.

RELAXATION ANALYSIS

For a quantitative consideration of the results on the proton relaxation and temperature dependence of T_1 and T_2 it is necessary to assume a definite model of sorbed methanol on the basis of which one may write relaxation functions and

approximate by them experimental results. For this purpose, keeping in mind the above analysis, it was assumed that the sorbed methanol is in two relaxation phases. In the main phase (which will be denoted by the index a) it is assumed that there are a proton-proton dipolar interaction, a correlation time distribution and an activation energy for diffusion. In the less populated phase (denoted by the index b) it is assumed that there are a proton-electron dipolar interaction with paramagnetic centers and an activation energy for diffusion.

The relaxation function in the case of a many-spin system such as methanol may show a certain deviation from exponential, but these deviations are mainly negligibly small. The relaxation of methanol is practically determined by the motion of the three-spin system of the $-\text{CH}_3$ group (the contribution of the proton from the OH group is comparable to the intermolecular contribution), and this means by the fast anisotropic rotation of the CH_3 group about the C—O axis and by the isotropic diffusional rotation of the entire molecule. In this case an expression for the relaxation time may be derived from the expression for the relaxation time of a pair of protons which perform an anisotropic rotation, if one neglects the effects of cross correlation and simply adds up the contributions of the pair of protons⁷.

If we denote by τ_c the correlation time of the isotropic motion and by τ_{cc} the correlation time of the rotation about the preferential axis, then the relaxation time is given by the expression⁷:

$$\frac{1}{T_l} = \frac{0.25}{T_l^{iso}(\tau_c)} + \frac{0.75}{T_l^{iso}(\tau_{cc})}, \quad l=1,2 \quad (1)$$

where T_l^{iso} is the relaxation time of the isotropic motion:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1^{iso}} &= \frac{1}{2} \frac{S_2}{\omega} \left[\frac{\omega \tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} + \frac{4 \omega \tau_c}{1 + (2\omega \tau_c)^2} \right] = \frac{2}{3} \frac{S_2}{\omega} f_1(\omega \tau_c) \\ \frac{1}{T_2^{iso}} &= \frac{2}{3} \frac{S_2}{\omega} \left[\frac{3}{2} \omega \tau_c + \frac{5}{2} \frac{\omega \tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} + \frac{\omega \tau_c}{1 + (2\omega \tau_c)^2} \right] = \frac{2}{3} \frac{S_2}{\omega} f_2(\omega \tau_c) \end{aligned} \quad (2)$$

ω is the resonant frequency in angular units, and S_2 is the rigid lattice second moment in $\text{rad}^2 \text{ s}^{-2}$.

Since the OH group of sorbed methanol rotates freely about the C—O axis, this means that $T_l(\tau_{cc}) \gg T(\tau_c)$, hence the second term in expression (1) is negligible and on the basis of (1) and (2) it follows that

$$\frac{1}{T_l} = 0.25 \frac{2}{5} \frac{S_2}{\omega} f_l(\omega \tau_c), \quad l=1,2 \quad (3)$$

The correlation time of isotropic motion depends in general exponentially on temperature:

$$\tau_c = \tau_\infty \exp(E_c/RT), \quad (4)$$

where E_c is the activation energy for which it is real to assume that it has a distribution of the Gaussian type:

$$P(E_c) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - E_c)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (5)$$

Taking into account this distribution of energies or of correlation times, expression (3) for relaxation times becomes:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \frac{0,25 S_2}{\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\omega \tau_c) P(E_c) dE. \quad (5)$$

In the case of the less populated phase, for which it was assumed that under the effect of paramagnetic centers relaxation proceeds through proton-electron dipolar interaction, the relaxation times (the distance from a paramagnetic center to the first coordination sphere r , the electron gyromagnetic ratio much larger than the proton one $\gamma_S \gg \gamma_I$, electron spin S) are given by the expressions:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) h^2}{15 r^6} \frac{6\tau_{e1}}{1+(\omega \tau_{e1})} = \frac{C}{\omega} \frac{6\omega \tau_{e1}}{1+(\omega \tau_{e1})^2} = \frac{C}{\omega} f_1^*(\omega \tau_{e1}) \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{C}{\omega} \left[4\omega \tau_{e1} + \frac{3\omega \tau_{e1}}{1+(\omega \tau_{e1})^2} \right] = \frac{C}{\omega} f_2^*(\omega \tau_{e1}).$$

The correlation time is given by:

$$\frac{1}{\tau_{e1}} = \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_{e1}},$$

where τ_{e1} is the longitudinal relaxation time of the electron spin, and τ_c is the correlation time of the proton-proton interaction according to (4).

At longer relaxation times an exchange occurs between the two phases, the mobile and the poorly mobile one, hence in this case the relaxation time is given by the expression⁷:

$$\frac{1}{T_l} = \frac{P_a}{T_{l,a}} + \frac{P_b}{T_{l,b} + \tau_b}, \quad l=1,2$$

which in a more developed form, using expressions (6) and (7), assumes the final form:

$$\frac{1}{T_l} = \frac{1}{2} \frac{S_{2,a}}{\omega} P_a \int_{-\infty}^{+\infty} f_l(\omega \tau_c) P(E_c) dE + P_b \left[\frac{C_b}{\omega} f_l^*(\omega \tau_{e1}) + \tau_{e1,b} \right], \quad l=1,2. \quad (10)$$

The results of approximation of experimental data by expression (10) using the method of least squares deviation are shown in Figs. 1a-c by a solid line. It is evident that on the basis of the assumed model it is possible to describe completely the experimental results, hence the parameters obtained by the approximation are reliable and are given in Tables I and II.

The rigid lattice second moment of a molecule in phase a (Table I, column 2) corresponds to that in bulk methanol in which the CH_3 group is rotating⁸. It is noticed that the second moment increases with decreasing degree of coverage, which is probably due to a hindering of the free rotation of the CH_3 group at lower degrees of coverage.

TABLE I

Parameters for phase a obtained by the approximation of experimental results by equation (10).

θ	$S_{1,0}$ rad ² s ⁻²	E kJ	σ E	τ_{∞} rad s ⁻¹
max	6.3×10^9	52.4	0.11	1.3×10^{10}
1.0	6.6×10^9	39.7	0.11	4.3×10^{10}
0.7	6.7×10^9	25.0	0.16	1.3×10^{10}

TABLE II

Parameters for phase b obtained by the approximation of experimental results by equation (10)

θ	C rad ² s ⁻²	E kJ	τ_{∞} rad s ⁻¹	τ_{01} rad s ⁻¹	P_b
max	1.3×10^{12}	8.4	1.6×10^{-4}	0.8×10^{-9}	5×10^{-4}
1.0	1.3×10^{12}	8.4	2.0×10^{-4}	2.5×10^{-9}	5×10^{-4}
0.7	1.2×10^{12}	8.4	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-9}	5×10^{-4}

The activation energies for isotropic diffusional motion of methanol (Table I, column 3) increase with increasing degree of coverage. Hence it may be concluded that the filling of zeolite cages is associated with a hindering of diffusion although the interaction with the zeolite, on the basis of sorption heats, decreases.

The parameter σ/E (Table I, column 4) indicates that there is a broad distribution of correlation times. As the degree of coverage decreases, the distribution width increases, since the methanol-zeolite interaction, which is more versatile than methanol-methanol interaction, is predominant.

The value of constant C (Table II, column 2) shows that paramagnetic impurities through which the relaxation in phase b proceeds, should be attributed to Fe^{3+} traces, for which it has reliably been established that they are present in the zeolite in a quantity of several hundred ppm. The constant C with typical values of proton- Fe^{3+} interaction (proton gyromagnetic ratio $\gamma_I = 26.7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, electron spin gyromagnetic ratio $\gamma_S(\text{Fe}^{3+}) = 1.67 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $S = 5/2$, the distance of p-Fe interaction $r = 7 \text{ \AA}$) has the value:

$$C = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{15 r^6} = 1.2 \times 10^{12} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$$

which is in agreement with the value obtained by the approximation. The obtained value of the correlation time of the electron spin (Table II, column 5) also corresponds to the value for Fe^{3+} . The population of phase b is about 500 ppm of the total methanol (Table II, column 6), i.e. its representation is comparable to that of Fe^{3+} in the zeolite.

Thus the obtained values of parameters are in complete agreement with the proposed model of methanol sorbed on zeolite, hence this self consistency gives a good confirmation that the model is appropriate and that it reflects to a high extent the real state of methanol on the zeolite.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ СИСТЕМА МЕТАНОЛ - ЗЕОЛИТ 13 X ПОМОЋУ ПРОТОНСКЕ И ^{13}C NMR СПЕКТРОСКОПИЈЕ

НЕНАД О. ЈУРАНИЋ, ДРАГОМИР Б. КАРАУЛИЋ, СЛОБОДАН И. МАЦУРА и ДУШАН. Р. ВУЧЕЛИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду и Институт за општу и физичку хемију — ИХТМ, Београд, Студенатски брз 16, 11000 Београд

Испитана је NMR релаксација протона у систему 13 X зеолит-сорбовани метанол у области температуре 110—450 K. На основу релаксационе анализе утврђено је постојање две фазе сорбованог метанола. Главнина метанола формира гроздове са интеракцијама сличним оним код течног метанола, у тој фази метанол је релативно покретан и задржава брзу ротацију CH_3 групе све до 110 K. Мала количина метанола везана је веома чврсто уз алумосиликатни скелет, слабо је покретна и релаксација је условљена делимично парамагнетним нечистоћама. ^{13}C NMR спектри потврђују да се главнина метанола налази под малим утицајем алумосиликатног скелета и указују да је заступљена интеракција метанола са скелетом кроз OH групу.

(Примљено 15. маја 1978)

REFERENCES

1. P. Savator and J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1842 (1975)
2. D. Fiat, J. Reuben and M. Folman, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4453 (1967)
3. M. J. Cruz, W. E. E. Stone and J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3078 (1972)
4. J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, *Ibid.*, **61**, 1328 (1957)
5. E. R. Andrew, R. Bershon, *J. Chem. Phys.*, **18**, 159 (1950)
6. W. E. Blumberg, *Phys. Rev.*, **119**, 79 (1960)
7. H. Pfeifer, „NMR Basic Principles and Progress“, vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1972, pp. 66—153
8. S. K. Garg and D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1898 (1973)

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF Fe(III)-HYDROXYBENZENE COMPLEX IN ACID MEDIUM

DRAGAN S. VESELINOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550,

YU-11001 Belgrade

and

DUŠAN MALEŠEV

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P.O. Box 146,
YU-11001 Belgrade*

(Received 8 May 1978; revised 28. June 1978)

By using spectrophotometric measurements and applying Job's, Sommer's and Bent-French's methods it has been found that Fe(III) and hydroxybenzene form a $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^{2+}$ complex. The value of $pK = 9.78$ (ionic strength, $\mu = 0.3$) and $pK = 9.33$ ($\mu = 0.4$) have been obtained at room temperature.

The Fe(III)-hydroxybenzene complex has been discussed earlier¹⁻⁶ and the stoichiometric ratio of its components determined, but the data on equilibrium constant of the complex formation reaction can be found in one paper only³. Conclusions found in the literature that the complex is formed with hydroxybenzene ions^{2,3} and even that Fe(III)-hydroxybenzene-hydroxo complex is formed⁶ are contradictory.

EXPERIMENTAL

All spectrophotometric measurements were performed on a Beckman DU-2 spectrophotometer, at room temperature (about 20°C), using 1 cm quartz cells, with respect to water as a reference solvent. A Radiometer pH-Meter 28 was used for pH-metric measurements. The reagents used were: Fe(NO₃)₃, hydroxybenzene, HNO₃, KNO₃, KOH, all *p.a.* (Merck). The ionic strength was adjusted with KNO₃.

RESULTS

Absorption spectra of the complex

Existence of the complex was evident only from the absorption bands recorded in the visible part of the spectrum. The absorption maximum of Fe(III)-hydroxybenzene mixture appeared at 550 nm, i.e., in the region where absorption of Fe(III) was low and that of hydroxybenzene zero. Fig. 1 shows spectrophotograms of the complex (mixture composed of $5 \times 10^{-3} M$ Fe(III) and $5 \times 10^{-2} M$ hydroxybenzene) and Fe(III) ($5 \times 10^{-3} M$) at different pH values. Pairs of the curves: 1,1a; 2,2a; 3,3a and 4,4a are spectrophotograms of the complex and Fe(III)

solution of corresponding concentration, at pH=2.5, 2.3, 2.1, and 2.0, respectively. Fig. 2 shows absorbance as a function of pH for the complex (curve 1) and Fe(III)(curve 2). At pH=0.9 the complex is blue, but at pH=2.3 the colour disappears

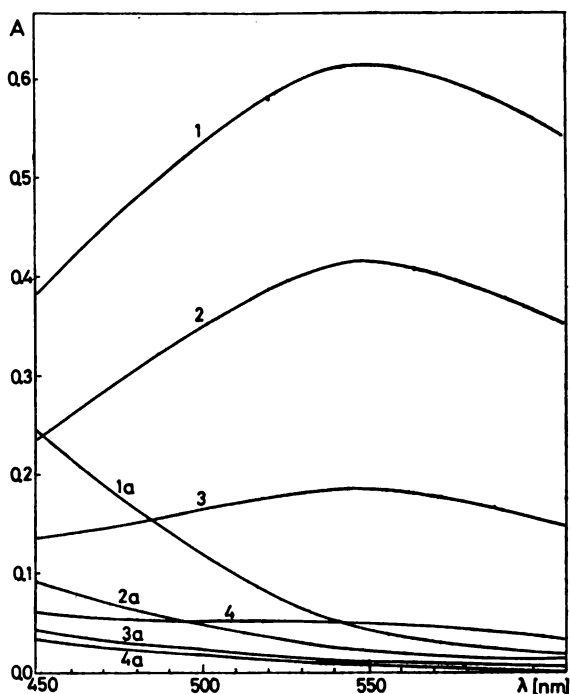


Fig. 1. Spectrophotograms of; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (curves 1—4f) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (curves 1a—4a) solutions. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.005\text{ M}$ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH-}0.05\text{ M}$. 1, 1a—pH=2.5; 2, 2a—pH=2.3; 3, 3a—pH=2.1; 4, 4a—pH=2.0.

due to hydrolysis of Fe(III), when Fe^{3+} ions become $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. The pH was adjusted by using diluted HNO_3 ; presence of any other ion could, perhaps, affect the degree of association of Fe(III) and hydroxybenzene, what has been avoided³.

Determination of the composition of the complex

Stoichiometric ratio of Fe(III) and hydroxybenzene in the complex was determined by Job's method^{9,10}. Solutions were prepared by mixing $x\text{ cm}^3$ $5 \times 10^{-2}\text{ M}$ hydroxybenzene solution with $(10-x)\text{ cm}^3$ $5 \times 10^{-2}\text{ M}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution, x —being varied from 1—9. Absorbances of these solutions were measured at pH=1.5, 1.8, 2.1 and 2.3, at the ionic strength of 0.3 and at the wavelengths of 525, 550, 575, and 600 nm. Measurements at shorter wavelengths do not give satisfactory results due to increased Fe(III) absorbance in this region.

Job's curves are given in Fig. 3. ΔA represents corrected absorbance obtained as the difference between absorbances of Fe(III)-hydroxybenzene mixture and Fe(III) solution with the same Fe(III) concentration. The obtained curves have the maximum at the molar ratio $n=0.5$ which indicates the formation of a 1:1 complex in the investigated pH region except for the pH=2.3 whose maximum was

shifted to $\pi=0.6$. However, the percentage of hydrolyzed iron is very high at this pH value (Fig. 1) and affects the results.

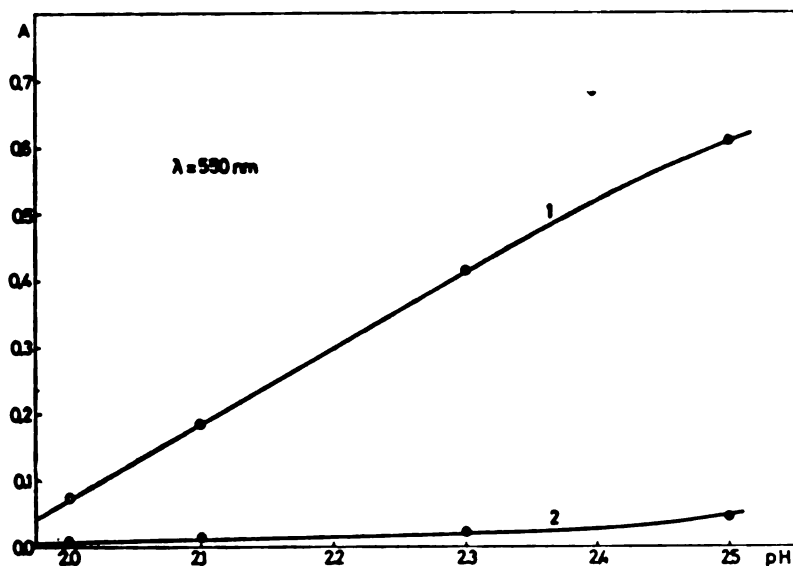


Fig. 2. Dependence of the absorbance of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{OH}$ mixture(1) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (2) solution on pH. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.005 \text{ M}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}\text{-}0.05 \text{ M}$.

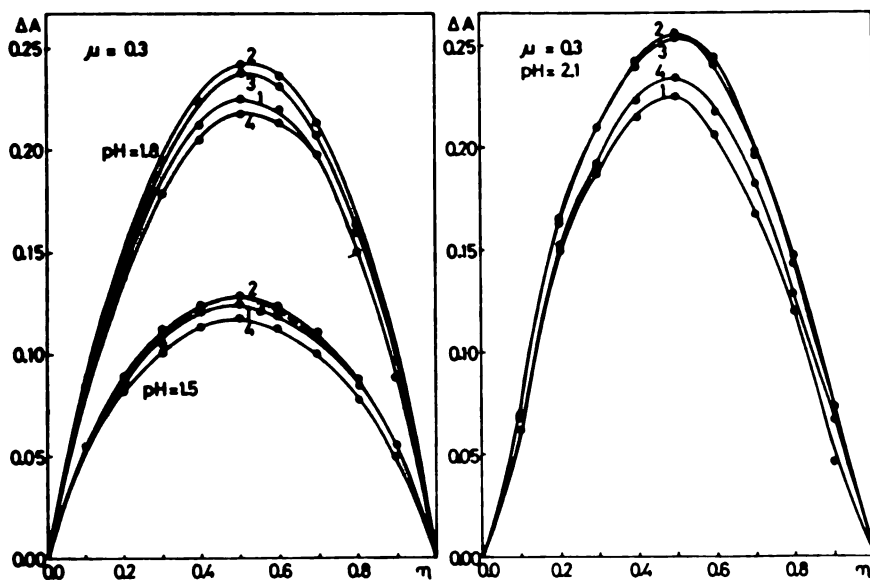


Fig. 3. Job's curves at different pH ($C_0 = 0.05 \text{ M}$) 1 — 525 nm; 2 — 550 nm; 3 — 575 nm; 4 — 600 nm.

The stoichiometric ratio of Fe(III): hydroxybenzene in the complex was checked by the Bent-French's method⁸. The results obtained by this method (Fig. 4) prove the 1:1 ratio of Fe(III) to hydroxybenzene in the complex. Since the values of $p=1$ and $q=1$ are obtained in all cases (Fig. 4) it can be concluded that the complex

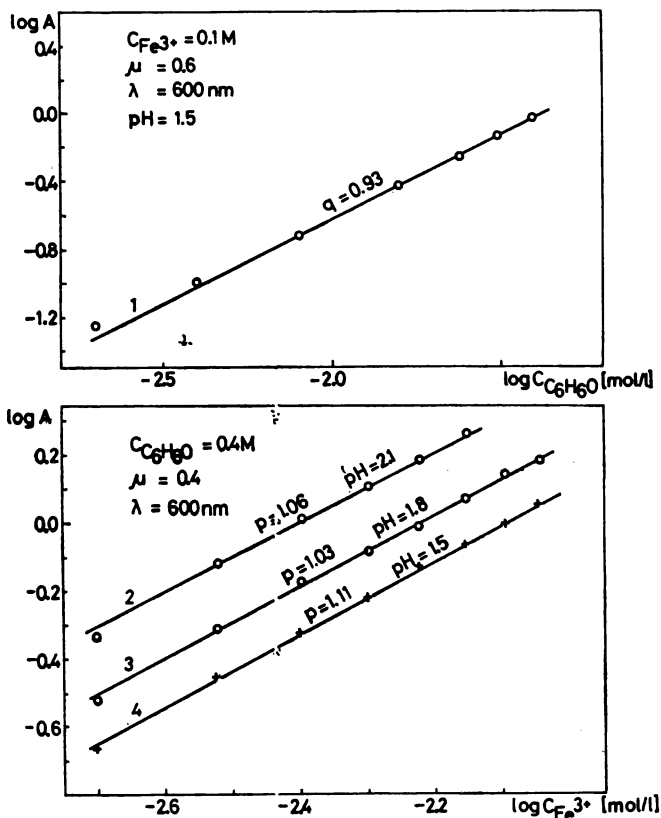


Fig. 4. Dependence of $\log A$ on $\log C$. 1 — $0.1 M Fe(NO_3)_3$, $\mu = 0.6$; 2,3,4 — $0.4 M C_6H_5OH$, $\mu = 0.4$.

is a monomer⁸. Measurements at constant, excessive, Fe(III) concentration were performed only at $pH = 1.5$. Adjusting to higher pH values would require addition of base what would cause precipitation of Fe(III).

From the literature data and from the spectrophotometric and pH -metric results obtained in this work it can be concluded that the investigated complex should have one of the four possible forms:

1. $[Fe(OH)C_6H_5OH]^{2+}$
2. $[Fe(OH)C_6H_5O]^+$
3. $[Fe(C_6H_5OH)]^{3+}$
4. $[Fe(C_6H_5O)]^{2+}$

The first and the second cited complex compositions can be rejected for the following reasons: at $pH = 2.5$ as compared to 2.0 the quotient of the relative in-

crease of absorbance of the complex (Fig. 2, curve 1) amounts to 8.7 whereas for Fe(III) it is 5.6 (Fig. 2, curve 2). Therefore it can be concluded that the increase of absorbance in dependence on pH is not due to increased concentration of hydroxyl ions, in which case the relative increase would be equal for both curves. Apparently, some other property of the complex, which is not affected by hydroxyl ions, is decisive. On the other hand, the spectrophotograms of the complex recorded in the pH range 2.0 — 2.5 (Fig. 1) as well as those recorded separately in the range from 1.0 to 2.0, show the absorption maximum at 550 nm. Products of iron hydrolysis practically do not exist at pH = 1.0, what means that they can not form a part of the complex. If at higher pH values structural changes would occur due to binding of hydroxyl ions, the absorption maximum would also shift towards higher wavelengths since the hydroxyl ion belongs to the auxochromic radicals causing bathochromic shifting of the spectra. From these data, it can be concluded that the products of Fe(III) hydrolysis do not participate in the complex formation.

Existence of the molecular form of hydroxybenzene in the complex is incompatible with the fact that the absorbance of the complex increases with increasing pH (Fig. 2, curve 1), i.e., absorbance, the complex concentration and the concentration of the molecular form of hydroxybenzene should decrease with increasing pH since hydroxybenzene is a weak acid.

Thus the analysis of the obtained data points to participation of the ionic form of hydroxybenzene in the complex formation. In order to prove this, pH of the solution of Fe(III) and hydroxybenzene mixture, and of the corresponding Fe(III) and hydroxybenzene solutions has been measured. The results show the pH of the Fe(III) and hydroxybenzene solution mixture to be lower (pH = 1.22) than the pH value calculated from the sum of H⁺ ion concentrations present in Fe(III) (pH = 1.28) and hydroxybenzene solutions (pH = 6.05). This also speaks in favour of a participation of the ionic form of hydroxybenzene in the complex [Fe(C₆H₅O)]²⁺, the formation of which decreases the pH of the solution due to separation of H⁺ ions. Forms 1 and 3 of the complex can therefore be rejected since their formation can not cause the described pH effect, whereas rejection of the hydroxyl form of the complex with ionic hydroxybenzene is accounted for by the above discussion.

Calculation of the stability constant of the complex

The stability constant of the complex was calculated by Sommer's method⁷ using the data from Job's curves and by Bent-French's method using absorptivity values of the complex calculated by Sommer's method (Table I). Calculation was performed with stoichiometric concentration of hydroxybenzene whereby relative values of the stability constant K' are obtained. Since the complex is formed by hydroxybenzene ions, not by molecules, the stability constant of the complex, K , is calculated from the constant K' , hydroxybenzene dissociation constant, k , and H⁺ ion concentration according to the following equation:

$$\log K = \log K' - \log k + \log C_{H^+}$$

The concentration of H⁺ ions is calculated from the pH and the activity coefficient at the corresponding ionic strength.

The values for K' and $\log K$, at pH = 1.5, 1.8 and 2.1, are given in Table I.

TABLE I

Constant K' , stability constant, K , and molar absorptivity, a , of Fe(III)-hydroxybenzene complex

pH	1.5	1.8	2.1	log K	ionic strengths
		The Sommer method			
K'	24.81	111.26	98.02		0.3
log K	9.66	10.01	9.66	9.78	
		The Bent-French method			
K'	15.36 ^a	21.45 ^a	32.84 ^a		0.4
	12.40 ^a				0.6
log K	9.47 ^a	9.32 ^a	9.20 ^a	9.33	0.4
	9.43 ^b				0.6
Wavelength (nm)	525	550	575	600	
a	17.0	18.2	18.3	18.0	

 a — Constant concentration of C_6H_5OH (0.400 M) b — Constant concentration of Fe(III) (0.100 M)

DISCUSSION

The obtained results have shown that Fe(III) and hydroxybenzene form in acid medium a complex with the molar ratio 1:1, which is in agreement with the data found in the literature^{1,2,3,6,11}. It has also been found that the $C_6H_5O^-$ ion participates in the complex formation, thus proving the results cited in the literature^{2,3}. However, due to decreasing pH values of the $Fe(NO_3)_3$ -hydroxybenzene mixture, as compared to the pH of the solution of equimolar concentration of $Fe(NO_3)_3$, we can not agree with the conclusions in ref. 6, i.e., that the hydroxybenzene molecule takes part in the formation of the complex.

The obtained stability constants were compared to those calculated from equilibrium constants of 1.5×10^{-2} , 1.7×10^{-2} and 6.7×10^{-3} according to Milner¹¹, Ernest and Herring, Limb and Robinson³, respectively.

From the equilibrium constant 6.7×10^{-3} the $\log K = 8.68$ and $\log K = 8.66$ values are calculated for the ionic strengths of $\mu = 0.3$ and 0.4, respectively. These values are close to our stability constants but due to the ionic strength being not kept constant by the authors³.

The maximum on the spectrophotogram of the solution mixture of hydroxybenzene and $Fe(NO_3)_3$, at 650 nm, does not agree with the wavelength of the maximum absorptivity from Table I, at 575 nm. This is due to the fact the total absorbance of the complex and non-complexed iron is measured by direct measurement whereas application of the equation enables simultaneous correction for the absorbance of Fe^{3+} . Therefore the correct maximum value of the spectrophotogram of the complex is that at 575 nm.

ИЗВОД

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКА ИСПИТИВАЊА Fe(III)-ХИДРОКСИБЕНЗЕН
КОМПЛЕКСА У КИСЕЛОЈ СРЕДИНИ

ДРАГАН С. ВВСЕЛИНОВИЋ и ДУШАН МАЛЕШЕВ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и Институт за физичку хемију, Фармацевтски факултет, Београд

На основу спектрофотометријских мерења и применом Job-ове, Sommer-ове и Bent-French-ове методе нађено је да Fe(III) и хидроксибензен формирају $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})]^{2+}$ комплекс. Вредности pK : 9,78 при јонској јачини μ 0,3 и pK : 9,33 (μ 0,4) добијене су на собној температури.

(Примљено 8. маја 1978; ревидирано 28. јуна 1978)

REFERENCES

1. M. N. Rao, B. S. V. Rao, *Z. Physik. Chem.*, **21**, 388 (1959)
2. A. G. Desai, R. M. Milburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1958 (1969)
3. G. R. Limb, R. J. Robinson, *Anal. Chim. Acta*, **47**, 451 (1969)
4. G. Ackermann, D. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **367**, 243 (1969)
5. G. Ackermann, D. Hesse, *Ibid.*, **375**, 77 (1970)
6. B. P. Nikol'skii, V. V. Pal'chevskii, A. D. Chegodaeva, Kh. M. Yakubov, T. V. Sambur, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **192**, 102 (1970)
7. L. Sommer, *Chem. Listy*, **55**, 574 (1961)
8. H. Bent, C. French, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 568 (1941)
9. P. Job, *Compt. Rend.*, **180**, 928 (1925)
10. P. Job, *Ann. Chim.*, **9** (10), 113 (1928)
11. R. M. Milburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2064 (1955).

DILUTION EFFECT IN TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS

TOMISLAV J. JANJIĆ and EMIL B. MILOSAVLJEVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 19. June 1978)

The effect of dilution on pH values of two phase buffers was quantitatively investigated and the possibility to lessen this effect was pointed out. Dilution effect in two-phase buffer systems can be calculated by an equation derived in the present paper. The validity of this equation was experimentally confirmed.

In our previous paper¹, two-phase buffer systems, which had not been described in the literature, were investigated. It was pointed out that two-phase buffers have the following advantages over „classical“ monophasic buffers:

1. With the same acid-base pair, the pH value at which the buffer capacity has its maximum can be varied with variation of experimental conditions; and
2. Acids and bases which are almost insoluble in water can also be used for preparing two-phase buffers.

However, in the same paper it was also shown that two-phase buffers are very sensitive to dilution of the aqueous phase only. On this account, in the present paper, the dilution effect in two-phase buffers is quantitatively investigated.

If very acidic (basic) and very diluted two-phase buffers are excluded, the dilution effect in two-phase buffers, is caused: 1. By the shift of distribution equilibrium; and 2. By the change of ionic strength of the medium.

The influence of these factors on the dilution effect can be calculated by equations derived below.*

MATHEMATICAL CONSIDERATIONS

Buffer Type I (Molecular Acid/Anionic Base). The change in $pH(R)**$ value on dilution of two-phase buffers can be calculated by an equation derived in the following manner:

$$pH(R)_{BD} = pK(R)_{BD} + \log \frac{(a_b)_{BD}}{(a_a)_{BD}}, \quad (1)$$

$$pH(R)_{AD} = pK(R)_{AD} + \log \frac{(a_b)_{AD}}{(a_a)_{AD}}. \quad (2)$$

* A thorough treatment of dilution effects in monophasic, aqueous buffers is given by R. G. Bates².

** The very nature of two-phase buffers implies that the water phase will be saturated with the organic solvent. Therefore, measurement on a pH meter calibrated with a standard aqueous buffer gives the $pH(R)$ value³. But in the case of very low solubility of organic solvent in water the $pH(R)$ is nearly equal to pH^1 .

In Eqs. 1 and 2, a_a and a_b are the activities of molecular acid and anionic base, respectively, subscripts BD and AD denote conditions before and after dilution of the two-phase buffer.

Since the composition of the aqueous phase does not change with dilution (aqueous phase is always saturated with organic solvent), $pK(R)_{BD}$ is equal to $pK(R)_{AD}$. Therefore, by subtracting Eq. 1 from Eq. 2, we find $\Delta pH(R)$:

$$\Delta pH(R) = pH(R)_{AD} - pH(R)_{BD} = \log \frac{(a_a)_{BD} (a_b)_{AD}}{(a_a)_{AD} (a_b)_{BD}} \quad (3)$$

Since the activity of the molecular acid is nearly equal to its concentration, by substituting $(C_a)_{BD}$ for $(a_a)_{BD}$ and $(C_a)_{AD}$ for $(a_a)_{AD}$ into Eq. 3, we get:

$$\Delta pH(R) = \log \frac{(C_a)_{BD} (a_b)_{AD}}{(C_a)_{AD} (a_b)_{BD}} \quad (4)$$

For two-phase buffers containing molecular acid the following relationship applies:

$$C_p^{app} = C_a \left[\frac{V_o}{V_w} (K_p)_a + 1 \right], \quad (5)$$

where C_a^{app} is the apparent concentration of nonprotolyzed acid in the water layer i.e., the concentration that would exist if the total amount of nonprotolyzed acid were dissolved in the water phase alone; V_o and V_w are the equilibrium volumes of the organic and water phase, respectively, and $(K_p)_a$ is the ratio of the molecular acid concentration in the organic phase to that in the water phase (partition coefficient).

From Eq. 5, explicitly solved for C_a , it follows:

$$\frac{(C_a)_{BD}}{(C_a)_{AD}} = \frac{(C_a^{app})_{BD} \left\{ (K_p)_a \left[\frac{V_o}{V_w} \right]_{AD} + 1 \right\}}{(C_a^{app})_{AD} \left\{ (K_p)_a \left[\frac{V_o}{V_w} \right]_{BD} + 1 \right\}} \quad (6)$$

In agreement with the definition:

$$\frac{(a_b)_{AD}}{(a_b)_{BD}} = \frac{(C_b)_{AD} y_{AD}}{(C_b)_{BD} y_{BD}}, \quad (7)$$

where y is the activity coefficient.

Substituting values from Eqs. 6 and 7 into Eq. 4, and bearing in mind that $(C_a^{app})_{BD} (C_b)_{AD} / (C_a^{app})_{AD} (C_b)_{BD}$ is equal to 1, we obtain:

$$\Delta pH(R) = \log \frac{\left\{ (K_p)_a \left[\frac{V_o}{V_w} \right]_{AD} + 1 \right\}}{\left\{ (K_p)_a \left[\frac{V_o}{V_w} \right]_{BD} + 1 \right\}} + \log \frac{y_{AD}}{y_{BD}} \quad (8)$$

From Eq. 8, it can be seen that for calculating $\Delta p\text{H}(R)$ values it is necessary to know the ratio of the equilibrium phase volumes, as well as the activity coefficients in the aqueous phase, before and after dilution. Solubility of water in the organic solvent (a , given in v/v %) and solubility of the organic solvent in water (b , given in v/v %), as well as the ratio of the initial phase volumes (α) must be known in order to calculate the ratio of the equilibrium phase volumes. If it is assumed that there is no appreciable change in the total volume of the phases, we arrive at the relationship:

$$V_0 \frac{(100-a)}{100} + V_w \frac{b}{100} = \alpha \left[V_w \frac{(100-b)}{100} + V_0 \frac{a}{100} \right] \quad (9)$$

since by definition $\alpha = (V_0)_0 / (V_w)_0$, where $(V_0)_0$ and $(V_w)_0$ are the initial volume of the organic and water phases, respectively.

Rearranging Eq. 9, we get:

$$\frac{V_0}{V_w} = \frac{100 \alpha - b \alpha - b}{100 - a \alpha - a} \quad (10)$$

The ratios, $(V_0/V_w)_{\text{BD}}$ and $(V_0/V_w)_{\text{AD}}$ can be calculated from Eq. 10, by substituting into it values for α_{BD} and α_{AD} , respectively. If expressions for these ratios from Eq. 10 are substituted into Eq. 8, we obtain:

$$\Delta p\text{H}(R) = \log \frac{(K_p)_a \left[\frac{100 \alpha_{\text{AD}} - b \alpha_{\text{AD}} - b}{100 - a - a \alpha_{\text{AD}}} \right] + 1}{(K_p)_a \left[\frac{100 \alpha_{\text{BD}} - b \alpha_{\text{BD}} - b}{100 - a - a \alpha_{\text{AD}}} \right] + 1} + \log \frac{y_{\text{AD}}}{y_{\text{BD}}} \quad (11)$$

$$\text{or } \Delta p\text{H}(R) = S + R. \quad (11a)$$

Buffer Type II (Cationic Acid/Molecular Base). Absolute $\Delta p\text{H}(R)$ value, for this type of two-phase buffer, can also be calculated by Eq. 11, if $(K_p)_a$ is substituted by $(K_p)_b$ (partition coefficient of the molecular base). However, dilution effect is of the opposite sign when compared to the same effect in two-phase buffers of type I.

DISCUSSION

The dilution effect in two-phase buffers of both types can be calculated by the above derived Eq. 11. The right side of this equation contains two terms. The contribution of the shift of distribution equilibrium to dilution effect is accounted by the first term (S), whereas the contribution of the change in ionic strength to the same effect is accounted by the second term (R).

The dilution of the aqueous phase of a two-phase buffer can be quantitatively represented by W_{dil} , which is a simple function of the $\alpha_{\text{BD}}/\alpha_{\text{AD}}$ ratio:

$$W_{\text{dil}} = \left(\frac{\alpha_{\text{BD}}}{\alpha_{\text{AD}}} - 1 \right) 100 \quad (12)$$

W_{dil} denotes the quantity of water used for diluting the buffer, given in % of the initial volume of the aqueous phase.

For calculating the second term of Eq. 11, it is necessary to know the activity coefficients before and after dilution, which in turn can be calculated, on the basis of Debye-Hückel theory, if ionic strengths of the aqueous phase, before and after dilution, are known. However, when the organic solvent is considerably soluble in water it is also necessary to know the dielectric constant of the aqueous phase. The effect of ionic strength change on the dilution effect was thoroughly investigated for monophasic, aqueous buffers, so that, in this paper we are going to analyze only the factors accounted for by the first term of Eq. 11, which are characteristic for two-phase buffers.

The effect of the shift of distribution equilibrium on the dilution effect for two-phase buffers, in the case when $a=b=0$, is presented in Table I. From this table, it can be seen that absolute value of the first term (S) of Eq. 11 increases with the increase in distribution coefficient and it reaches corresponding limiting values for each α_{BD} and W_{dil} value. From Table I, it may also be noticed that this effect is quite large and that it increases with the increase in dilution. For examples when $W_{dil}=100\%$, the dilution effect (S) reaches the limiting value of $0.30 \text{ pH}(R)$, units. Furthermore, when a and b values are not equal to zero this effect is even larger, which can be seen from Table II, where the effect of the shift of distribution equilibrium on the dilution effect, for different a and b values, is presented.

It may be concluded from the foregoing that the dilution effect decreases with the decrease in solubility of organic solvent in water and/or with the decrease in solubility of water in the organic solvent.

By further analysis of Eq. 11 some other interesting points can be seen. For example, when $(K_p)_a=0$, the first term of this equation is also equal to zero since in this case the two-phase buffer is *de facto* a classical monophasic buffer. It may also be seen that the first term of Eq. 11 is equal to zero when $\alpha_{BD}=\alpha_{AD}$. This is the case when both phases of the two-phase buffer are diluted in such a way that the ratio of initial phase volumes remains the same. From this it may be concluded that the influence of the shift of distribution equilibrium on dilution effect can be completely compensated if, after dilution of the aqueous phase, organic solvent is added in such a way that the ratio of the initial phase volumes remains unchanged.

EXPERIMENTAL CONFIRMATIONS

To prove the validity of the conclusions to which we arrived on the basis of our theoretical considerations we prepared a two-phase buffer by mixing 15.00 ml of 0.1000 M benzoic acid in 1-pentanol, 3.71 ml of 0.2023 M sodium hydroxide solution (50% of total acid neutralized) and 11.29 ml of water. To this buffer we added successively five 3.00 ml water aliquots, and then five 3.00 ml 1-pentanol aliquots. After each addition of either water or 1-pentanol we measured corresponding $\text{pH}(R)$ values (a Radiometer PHM 62 pH meter with glass-calomel assembly was used). The results obtained are summarized in Table III, from which it can be seen that there is high agreement between the measured $\text{pH}(R)$ values and those calculated according to Equation 11. In order that Equation 11 can be used for calculating the dilution effect for a specific system, it is necessary to know corresponding a , b , $(K_p)_a$ and y values. From solubility data for 1-pentanol in water and *vice versa*, given in mass %⁴, we calculated a and b values for this solvent system. These calculations were performed under the assumption that there is no appreciable

TABLE I
 Dependence of $S \times 100$ — value on partition coefficients (K_p), when $a = b = 0$

K_p	$W_{dil.}^0$	$\alpha_{HD} = 0.5$				$\alpha_{HD} = 1$				$\alpha_{HD} = 2$								
		20	40	60	80	100	20	40	60	80	100	20	40	60	80	100		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
1	2.5	4.3	5.8	7.0	7.9	0	3.8	6.7	9.0	10.9	12.5	0	5.1	9.1	12.5	15.3	17.6	
2	3.8	6.7	9.0	10.9	12.5	5.1	5.1	9.2	12.5	15.3	17.6	12.5	6.2	11.3	15.5	19.1	22.2	24.3
3	4.6	8.2	11.1	13.5	15.5	5.8	5.8	10.5	14.3	17.6	20.4	17.6	6.7	12.2	16.8	20.8	24.3	26.3
5	5.5	9.9	13.5	16.6	19.2	6.5	6.5	11.8	16.3	20.1	23.4	20.1	7.1	13.1	18.1	22.5	26.3	28.1
7	6.0	10.9	15.0	18.4	21.4	6.8	6.8	12.5	17.3	21.4	25.0	21.4	7.3	13.5	18.7	23.3	27.3	29.7
10	6.5	11.8	16.3	20.1	23.4	7.1	7.1	13.1	18.1	22.5	26.3	22.5	7.5	13.8	19.2	23.9	28.1	29.9
50	7.6	14.0	19.4	24.2	28.2	7.7	7.7	14.3	19.9	24.9	29.3	24.9	7.8	14.4	20.2	25.2	29.7	30.1
10 ²	7.7	14.3	19.9	24.9	29.3	7.8	7.8	14.4	20.2	25.2	29.7	25.2	7.9	14.5	20.3	25.4	29.9	30.1
10 ³	7.9	14.6	20.4	25.5	30.0	7.9	7.9	14.6	20.3	25.5	30.1	25.5	7.9	14.6	20.4	25.5	30.1	30.1
10 ⁴	7.9	14.6	20.4	25.5	30.1	7.9	7.9	14.6	20.4	25.5	30.1	25.5	7.9	14.6	20.4	25.5	30.1	30.1

TABLE II
 Dependence of $|S \times 100|$ -value on a - and b -values; (K_p) = 100; $W_{III} = 20\%$ (A), 60% (B), 100% (C)

a	b	$\alpha_{BD} = 0.5$			$\alpha_{BD} = 1$			$\alpha_{BD} = 2$		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
		7.7	19.9	29.3	7.8	20.2	29.7	7.9	20.3	29.9
2	2	31.3	21.1	31.0	8.2	21.0	31.0	21.2	31.3	
4	4	33.6	22.6	32.5	8.5	22.0	32.5	22.3	32.7	
6	6	36.4	24.2	34.1	8.9	23.0	34.1	23.5	34.4	
8	8	39.8	26.2	35.9	9.3	24.2	35.9	24.8	36.2	
10	10	44.1	28.5	37.9	9.8	25.4	37.9	26.2	38.3	
0	10	10.1	27.5	42.6	8.9	23.4	35.2	21.8	32.5	
2	8	9.6	25.6	39.0	8.8	23.0	34.3	22.2	32.8	
4	6	9.1	24.0	36.1	8.7	22.6	33.6	22.6	33.3	
6	4	8.8	22.8	33.9	8.7	22.4	33.0	23.2	33.9	
8	2	8.4	21.7	32.1	8.7	22.2	32.6	23.9	34.7	
10	0	8.2	20.9	30.6	8.7	22.2	32.4	24.7	35.7	

TABLE III
Dilution effect in two-phase buffer systems

Dilution of the buffer ^a	pH(R) values	
	measured	calculated ^b
3.00 ml of water	6.15	6.15
6.00 ml of water	6.09	6.08
9.00 ml of water	6.03	6.03
12.00 ml of water	5.98	5.98
15.00 ml of water	5.94	5.94
15.00 ml of water + 3.00 ml of 1-pentanol	6.02	6.02
15.00 ml of water + 6.00 ml of 1-pentanol	6.09	6.09
15.00 ml of water + 9.00 ml of 1-pentanol	6.15	6.15
15.00 ml of water + 12.00 ml of 1-pentanol	6.21	6.20
15.00 ml of water + 15.00 ml of 1-pentanol	6.25	6.25

a) The investigated system was prepared by mixing 15.00 ml of 0.1000 *M* benzoic acid in 1-pentanol, 3.71 ml of 0.2023 *M* sodium hydroxide solution and 11.29 ml of water; pH(R)=6.23.

b) Calculated according to Equation 11. The activity coefficients were calculated by the Davies equation: $-\log \gamma = 0.509 z^2 (\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) - 0.2I)$.

change in the total volume of both phases. The ratio V_0/V_w was calculated according to Eq. 10, and since the total volume of the phases is known, it is possible to calculate the equilibrium volume of the aqueous phase. This is necessary for obtaining values for the ionic strength and for the activity coefficients in the corresponding media. The partition coefficient, $(K_p)_a$ for the investigated system was calculated by the following equation:^{*}

$$(K_p)_a = \frac{\{\text{antilog} [pH(R) - pK^T - \log y] - 1\} V_w}{V_0} \quad (13)$$

where K^T is the thermodynamic acid dissociation constant for benzoic acid⁵.

CONCLUSION

From the foregoing it can be seen that experimental evidence completely confirms the validity of the conclusions to which we arrived on the basis of our theoretical considerations of the dilution effect in two-phase buffer systems.

The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

* This equation is valid only in the case of 50% neutralized acid.

ИЗВОД

ЕФЕКАТ РАЗБЛАЖЕЊА НА pH-ВРЕДНОСТИ ДВОФАЗНИХ ПУФЕРА

ТОМИСЛАВ Ј. ЈАЊИЋ и ЕМИЛ Б. МИЛОСАВЉЕВИЋ

*Хемијски институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду,
11001 Београд*

Квантитативно је разматран ефекат разблажења на pH(R)-вредности воденог слоја двофазних пуфера. При томе је утврђено да је овај ефекат условљен како померањем подеоне равнотеже тако и променом јонске силе раствора. Утицај сваког од ових фактора на ефекат разблажења двофазних пуфера може се израчунати помоћу изведене једначине, која је у раду и експериментално проверена.

(Примљено 19. јуна 1978)

REFERENCES

1. T. J. Janjić and E. B. Milosavljević, *Anal. Chem.*, **50**, 597 (1978)
2. R. G. Bates, *Ibid.*, **26**, 871 (1954)
3. D. D. Perrin and B. Dempsey, „*Buffers for pH and Metal Ion Control*“, Chapman and Hall, London 1974, p. 79
4. P. M. Ginnings and R. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1111 (1937)
5. F. G. Brockman and M. Kilpatrick, *Ibid.*, **56**, 1483 (1934).

CALCULATION OF PHASE COMPOSITION FOR REACTING MIXTURE OF ETHYLENE - POLYETHYLENE AT HIGH PRESSURES*

VOJISLAV BOGDANOVIĆ, ZORAN KRNIĆ

Chemical Industry „Pančevo”, YU-26000 Pančevo

and

BOJAN ĐORĐEVIĆ and ALEKSANDAR TASIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 15. May 1978)

In this work phase equilibria of the system polyethylene-ethylene have been predicted for the temperature and pressure ranges which are typically used in the industrial manufacture of low-density polyethylene resins. Calculations have been performed by the procedure of Bonner, Maloney and Prausnitz which is based on the free-volume theory of polymer solutions. The obtained results indicate that significant influence of the process conditions (temperature and pressure of the reaction and of the decompression steps) on the quality of the final product should be expected.

Industrial synthesis of low-density polyethylene is carried out in the reactor under high temperatures (150—300°C) and pressures (1000—2000 atm). In order to obtain the desired quality of the final product, temperature and pressure must be maintained in the corresponding ranges. Under these conditions the reacting mixture can exist in one or two phases.

At the outlet of the reactor the polyethylene-ethylene mixture contains approximately 84% of unreacted ethylene which should be separated from the product by decompression, purified in order to remove the low-molecular weight polyethylene products and recycled to the process.

To reduce the quantity of ethylene retained by the product and the amount of polyethylene in the ethylene rich phase, pressure and temperature in the separator have to be reduced also. Under such conditions however, significant energy consumptions would be required to recompress the purified ethylene for its recycling. In that sense the optimal operating pressures and temperatures have to be specified.

It is the purpose of the present work to predict the phase equilibrium of the polyethylene-ethylene mixture at the conditions which correspond to the reaction and to the separation steps of the industrial production of low-density polyethylene. Predictions have been performed by the calculational procedure of Bonner, Maloney and Prausnitz¹ which is based on the free volume theory of polymer solutions. The molecular weight distribution is taken from the work of Koningsveld².

* Paper presented at the 6th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA '78, Prague, August 1978, Czechoslovakia.

CALCULATIONAL PROCEDURE

For the proper prediction of the phase equilibrium it is of particular importance to know the behaviour of the system at high pressure and temperature. At conditions, far from the critical state, ethylene could be considered as the liquid, because of its high density.

The entire system ethylene(1) — polyethylene(2) can now be represented as a polymer solution, which could be separated on two liquid phases, polymer rich (phase α) and monomer rich phase (phase β). Phase equilibria for phases α and β , at identical temperature and pressure, can be determined by solving the $n+1$ equations:

$$\begin{aligned}\mu^{\alpha_1} &= \mu^{\beta_1} \\ \mu^{\alpha_{21}} &= \mu^{\beta_{21}} \\ \mu^{\alpha_{2t}} &= \mu^{\beta_{2t}} \\ \mu^{\alpha_{2n}} &= \mu^{\beta_{2n}}\end{aligned}\quad (1)$$

The second subscript refers to polyethylene with a particular molecular weight.

Using the partition function for polymer solutions, the activity of ethylene could be obtained.

$$\begin{aligned}\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{kT} &= \ln a_1 = \ln \psi_1 + (1 - r_1/r_2) \psi_2 + \frac{r_1 v_1^*}{k} \frac{3 p_1^*}{T_1^*} \ln \left(\frac{\tilde{v}_1^{1/3} - 1}{\tilde{v}_1^{1/3} - 1} \right) + \\ &\frac{p}{T} (\tilde{v} - \tilde{v}_1) + \frac{r_1 v_1^*}{k} \frac{p_1^*}{T} \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + \frac{r_1 v_1^*}{k} \frac{X_{12}}{T} \frac{\theta_2^2}{\tilde{v}}\end{aligned}\quad (2)$$

where parameters without subscripts are mixture parameters, ψ and θ are segment and site fractions, and starred parameters designate characteristic parameters, which could be obtained from PVT data of pure components. Equation for activity of polyethylene can be written for each polymer species, in the form similar to eq. (2).

The $n+1$ equations (eq. 1) can not be solved for a polymer with broad molecular weight distribution, because of the large value of n . But if it is assumed that molecular weight distribution can be represented by a continuous, normalized function then by simultaneous solution of the mass balance³ of each polymer species (eqs. 3 and 4) and the equations of the phase equilibrium for ethylene — polyethylene (eq. 1), it is possible to obtain the composition and molecular weight distribution in both phases.

$$m_2^\beta(M_i) = m_2(M_i) \left[1 + \frac{\psi_2^\alpha(M_i)}{\psi_2^\beta(M_i)} \frac{\psi_2^\beta}{\psi_2^\alpha} \frac{m_2^\alpha}{m_2^\beta} \right] \quad (3)$$

$$m_2^\alpha(M_i) = m_2(M_i) \left[1 + \frac{\psi_2^\beta(M_i)}{\psi_2^\alpha(M_i)} \frac{\psi_2^\alpha}{\psi_2^\beta} \frac{m_2^\beta}{m_2^\alpha} \right] \quad (4)$$

In the calculational procedure the total mass balance in the form (equations 5 and 6)

$$m_2^a = \int_0^{\infty} \left\{ m_2(M_i) / \left[1 + \frac{\psi_2^{\beta}(M_i) \psi_2^a}{\psi_2^a(M_i) \psi_2^{\beta}} \frac{m_2 - m_2^a}{m_2^a} \right] \right\} dM_i \quad (5)$$

$$m_2^{\beta} = \int_0^{\infty} \left\{ m_2(M_i) / \left[1 + \frac{\psi_2^a(M_i) \psi_2^{\beta}}{\psi_2^{\beta}(M_i) \psi_2^a} \frac{m_2^{\beta} - m_2}{m_2^{\beta}} \right] \right\} dM_i \quad (6)$$

has been included as well.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the computations, obtained in the present work, are summarized in tables I — IV and are shown in Figures 1 and 2. In the computations the multicomponent character of the polymer has been taken into account.

TABLE I

Influence of pressure and phase composition (Calculated at 155°C and 1000 atm)

Pressure, atm	Weight per cent of ethylene		Weight per cent of polyethylene	
	α	β	α	β
1000	40.84	99.80	59.16	0.20
1400	58.01	99.51	41.99	0.49
1600	68.25	99.34	31.75	0.66

TABLE II

Effect of degree of conversion on the width of molecular weight distribution (Calculated at 135°C and 1000 atm)

Per cent of conversion	6	8	10	12
M_w/M_n in heavy phase	7.35	7.64	7.88	8.08
M_w/M_n in light phase	1.65	1.67	1.69	1.70

Table I shows the phase compositions, predicted for the pressure range prevailing in the reactor. It is evident that the light phase contains nearly 100% of ethylene, while the heavy phase contains ethylene and polyethylene in approximately equivalent ratio. It can be seen that the quantity of polyethylene in the heavy phase decreases if pressure is rised. Tables II, III and IV show the influence of temperature, pressure and degree of conversion on the width of the molecular weight distribution of the phases. Also, the M_w/M_n ratio in the heavy phase increases with the increasing of the mentioned process variables in the investigated region. On the other hand, in the light phase this ratio decreases with the increase

of temperature. Since the properties of the final product depend on the M_w/M_n ratio, one can obtain the polymer with required characteristics by varying the process conditions.

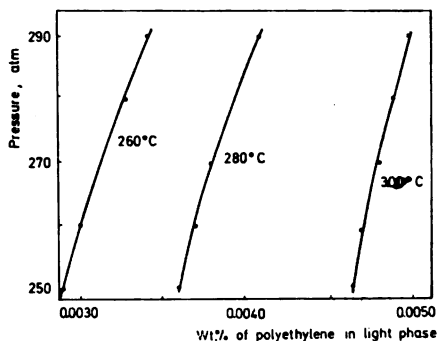


Fig. 1. Influence of pressure and temperature on the phase equilibrium of the polyethylene — ethylene system. Conversion 16%

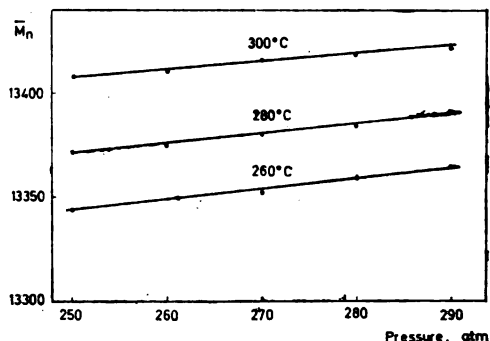


Fig. 2. Pressure and temperature effect on the number average molecular weight of polyethylene

TABLE III

Effect of pressure on the width of molecular weight distribution (Calculated at 1000 atm and 8% conversion)

Pressure, atm	1000	1100	1200
M_w/M_n in heavy phase	7.95	8.02	8.57
M_w/M_n in light phase	1.79	1.88	2.02

TABLE IV

Effect of temperature on the width of molecular weight distribution (Calculated at 1000 atm and 8% conversion)

Temperature, °C	115	135	155	195
M_w/M_n in heavy phase	7.38	7.64	7.91	8.35
M_w/M_n in light phase	1.76	1.67	1.63	1.54

Figure 1 shows the variation of the equilibrium compositions if decompression of the reacting mixture is carried out under various values of pressure and temperature. The calculation is performed for the conditions which are typical for the separation step of the process. It can be seen from the same figure that the best separation is to be expected at the lowest value of temperature and pressure, although the influence of temperature is dominant. Figure 2 presents the temperature and pressure dependence of the number average molecular weight in the separator. By increasing both pressure and temperature higher values for M_n have been obtained. Nevertheless, the influence of temperature changes is more pronounced.

It should be noted that equation 2 contains some characteristic parameters, which are pressure sensitive at the conditions prevailing in the separator. This fact indicates that some inadequacy of the predictions can be expected at low pressure separation processes. Since the pressure range, considered in this work, is still about 300 atm, it is believed that the obtained results are reliable for industrial use.

Acknowledgment. We wish to thank to J. M. Prausnitz, of the Department of Chem. Engineering, University of California at Berkeley, and to D. P. Maloney, of Exxon Research and Engineering Company, New Jersey, for the helpful information and comments concerning their computer programme we received and included in our predictive computations.

NOTATION

a — activity	<i>Subscripts</i>
k — Boltzmann's constant	1 — monomer
m — mass	2 — polymer
M_i — molecular weight of species i	12 — binary interaction value
p — pressure	<i>Superscripts</i>
r — number of segments per molecule	\sim — reduced quantity
T — temperature	α, β — phase designations
v — volume per segment	$^{\circ}$ — reference value
X — binary interaction parameter	$*$ — characteristic value
θ — site fraction	
μ — chemical potential	
ψ — segment fraction	

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ САСТАВА ФАЗА ЗА РЕАКЦИОНУ СМЕСУ ЕТИЛЕН
— ПОЛИЕТИЛЕН НА ВИСОКИМ ПРИТИСЦИМА

ВОЈИСЛАВ БОГДАНОВИЋ, ЗОРАН КРНИЋ

Хемијска индустрија „Панчево“, 26000 Панчево

и

БОЈАН ЂОРЂЕВИЋ и АЛЕКСАНДАР ТАСИЋ

Технолошко-мешалурски факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд

У овом раду је предсказана равнотежа фаза система полиетилен-етилен за опсеге температура и притисака који се најчешће користе у индустријској производњи полиетилена ниске густине. Израчунавања су изведена по процедури Bonner-a, Maloney-a и Prausnitz-a, која је базирана на теорији слободних запремина полимерних раствора. Добивени резултати указују да постоји знатан утицај услова под којима се изводи процес (температура и притисак у реактору и сепаратору) на квалитет крајњег производа.

(Примљено 15. маја 1978)

REFERENCES

1. D. Bonner, D. Maloney, J. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem., Process Design. Develop.*, **13**, 91 (1974)
2. R. Koningsveld, A. Staverman, *J. Polymer Sci.*, **A-26**, 305 (1968)
3. P. Flory, *J. Chem. Phys.*, **12**, 425 (1944)

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités de Belgrade, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемичког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенская книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. ĐEŠPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIČOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, D. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, P. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIĆO, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠEŠANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VRLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 494, 11001 Belgrade

САДРЖАЈ

<i>П. Савић и Д. В. Трифуновић</i> : Понашање материјала при високим притисцима*	457
<i>М. Хранисављевић-Јаковљевић, Ј. Миљковић-Стојановић, В. Џаја-Ерцег и Р. Димиријевић</i> : Изомерија оксима моносахарида. I. Постојање и изоловање изомерних D-глюкозоксима**	487
<i>М. Лаћан и М. Вукићевић</i> : Студија масених спектра тетракетона типа 3,4-диароил-2,5-хександиона**	493
<i>М. Лаћан, М. Вукићевић, Н. Баршћула и Д. Тишларић</i> : Структура тетракетона типа 3,5-диароил-2,6-хептандиона**	499
<i>С. Милосављевић, Р. Пејровић и Д. Јеремић</i> : ¹ H N.M.R. спектри <i>cis</i> - и <i>trans</i> -2-етил-4-хидроксиметил-1,3-диоксолана у присуству трис (дивалометанато)еуропијум(III) комплекса**	507
<i>М. С. Јаћовић и М. В. Сребрић</i> : О поликондензацији епихлорхидрина и бисфенола А	513
<i>К. Ф. Змбов и М. М. Милејић</i> : Одређивање енергија дисоцијације гасовитих молекула ТеО и ТеО ₂ помоћу масене спектрометрије и Кнудсенове ефузионе ћеллије**	521
<i>Б. М. Пејковић</i> : Термодинамика екстракције азотне киселине са три- <i>n</i> -бутанол-фосфатом**	529
<i>Н. О. Јурањић, Д. Б. Караулић, С. И. Мацура и Д. Р. Вучелић</i> : Проучавање система метанол — зеолит 13X помоћу протонске и ¹³ C NMR спектроскопије**	537
<i>Д. С. Веселиновић и Д. Малешев</i> : Спектрофотометријска испитивања Fe(III)-хидроксиденбензен комплекса у киселој средини**	545
<i>Т. Ј. Јањић и Е. Б. Милосављевић</i> : Ефекат разблажења на рН-вредност двофазних пуфера**	553
<i>В. Богдановић, З. Крњић, Б. Ђорђевић и А. Тасић</i> : Одређивање састава фаза за реакциону смешу етилен-полиетилен на високим притисцима**	561

* На руском језику ** На енглеском језику

CONTENTS

<i>P. Savić and D. V. Trifunović</i> : Behaviour of Materials Under High Pressures*	457
<i>M. Hranisavljević-Jakovljević, J. Miljković-Stojanović, V. Džaja-Erceg and R. Dimitrijević</i> : The Isomerism of Monosaccharide Oximes. I. Formation and Isolation of Isomeric D-Glucose Oximes	487
<i>M. Laćan and M. Vukičević</i> : Mass Spectral Study of Tetraketones of the 3,4-Diaroyl-2,5-Hexanedione Type	493
<i>M. Laćan, M. Vukičević, N. Bartulić and D. Tišlarić</i> : Structure of Tetraketones of the 3,5-Diaroyl-2,6-Heptanedione Type	499
<i>S. Milosavljević, R. Petrović and D. Jeremić</i> : ¹ H NMR Spectra of <i>cis</i> - and <i>trans</i> -2-Ethyl-Hydroxymethyl-1,3-Dioxolanes in the Presence of tris (Dipivalomethanato)Europium(III)	507
<i>M. S. Jačović and M. V. Srebrić</i> : Polycondensation of Epichlorhydrine and Bisphenol A**	513
<i>K. F. Zmbov and M. M. Miletić</i> : Determination of Dissociation Energies of Gaseous TeO and TeO ₂ Molecules by the Mass Spectrometric Knudsen - Cell Method	521
<i>Đ. M. Petković</i> : Thermodynamics of Extraction of Nitric Acid with Tri- <i>n</i> -Butyl Phosphate	529
<i>N. O. Juranić, D. B. Karaulić, S. I. Macura and D. R. Vučelić</i> : ¹ H and ¹³ C NMR Study of Sorbed Methanol in a System Methanol — 13X Zeolite	537
<i>D. S. Veselinović and D. Malešev</i> : Spectrophotometric Investigation of Fe(III)-Hydroxybenzene Complex in Acid Medium	545
<i>T. J. Janjić and E. B. Milosavljević</i> : Dilution Effect in Two — Phase Buffer Systems	553
<i>V. Bogdanović, Z. Krnić, B. Đorđević and A. Tasić</i> : Calculation of Phase Composition for Reacting Mixtures of Ethylene — Polyethylene at High Pressures	561

* In Russian ** In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Phys. Sci.

RD

1

577

Српско хемичко друштво

GHDBAX 43 (9) 567-644 (1978)
YU-ISSN 0017-094

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕСКА 9 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

Гласник Хемиској друштва Београд је гласило Српској хемиској друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитет у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дина. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, В. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. БОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-БУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТВНЦ-ПОПОВИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ШЕВЉАНОВИЋ

7-OXOSTEROLS FROM MARINE AND PLANT SOURCES

SIMON ĐARMATI, MILAN BASTIĆ, JOVAN JOVANOVIĆ, MIROSLAV J. GAŠIĆ¹,
MICHAEL SPITELLER², and DAVID M. PIATAK³

*Faculty of Science and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Institute
of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 7 September 1978)

The sterol fraction of the hexacoral *Cladocora cespitosa* and rape seed oil from seeds of *Brassica napus* were studied. The coral was found to contain less than 0.1 per cent of lipid material which yielded a complex mixture of 5-en-7-oxosterols (0.2 per cent of the lipid fraction). Three minor steroids identified as 3,5-dien-7-oxosteroids were detected in rape seed oil.

Investigations on the composition of the sterol mixtures from marine organisms has yielded a large amount of data for their potential chemotaxonomic classification as well as providing some understanding of evolutionary processes⁴⁻⁶. Numerous studies of sterols from coral reef coelenterates, particularly octocorals like gorgonians, have indicated that the sterols often occur as complex mixtures and are closely related to cholesterol. The chemical composition of stony hexacorals, on the other hand, has not been extensively studied owing probably to a lack of significant amounts of organic matter. We have nevertheless begun a study of the hexacoral *Cladocora cespitosa* (class: Anthozoa; order: Madreporaria)⁷ which is fairly abundant in the southern Adriatic Sea and in this paper report on the 5-en-7-one sterols found therein. This type of sterol has been reported as occurring in a marine source only once previously⁸.

Parallel to these experiments, we have continued our studies of the sterols from rape seed oil of *Brassica napus* (Cruciferae). Previously, the presence of brassicasterol, campesterol, and β -sitosterol had been established⁹ and the detection of three minor 3,5-dien-7-oxosteroids is now described.

EXPERIMENTAL

General. Infrared spectra were measured with a Perkin-Elmer 337 spectrometer on KBr pellets and ultraviolet spectra with a Perkin-Elmer 137 instrument.

Gas liquid chromatographic analyses (GLC) were performed with a 2101 AC Carlo Erba instrument with f.i.d. A glass capillary column (30 m by 0.3 mm ID) coated with SE-30, helium carrier gas (1.5 ml/min), an injector temp. of 280°, and a temp. program from 250° to 300° at 2°/min were utilized.

Combined GC—MS analyses were done with an LKB 2091 system equipped with and LKB 2130 computer. The same GLC conditions as above were used except the temp. program was conducted from 150° to 300° at 4°/min. The mass spectrometer ionization voltage was 70 eV, and the source was maintained at 275°.

Cladocora cespitosa sterols. Freshly collected colonies from the Bay of Kotor were manually freed from adhering contaminants and washed with fresh running water for 24 hrs. After the material was dried at ambient temp. for 72 hrs. and pulverized in a mill, it was extracted with 95%

ethanol at ambient temp. until a colourless extract was secured. The residue resulting from removal of the alcohol was extracted with benzene to yield a brown oil which was chromatographed on a silica gel column. A total of 16 g of lipids was acquired from 19 kg of coral. A crystalline fraction (30 mg) was eluted with varying amounts of EtOAc-benzene after preliminary elutions with hexane-benzene combinations. The fraction had ν_{\max} 3500, 1680, 1640, 1620, 1055 cm^{-1} and λ_{\max} (MeOH) 238 nm. For GC-MS analyses the TMS ethers were prepared in the usual manner.

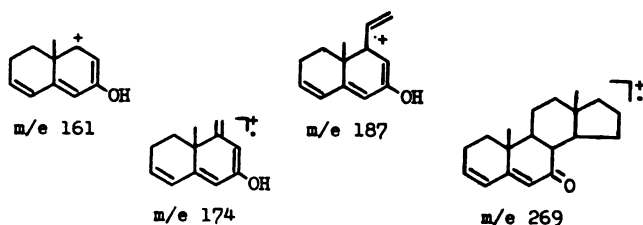
Rape seed sterols. This sterol fraction was obtained from the unsaponifiable fraction of rape seed oil by preparative TLC as described earlier⁹.

RESULTS AND DISCUSSION

The sterol fraction from *Gladocora cespitosa* represented a complex mixture of compounds with similar polarity as determined by AgNO_3 -impregnated TLC. The steroidal character of the material was readily established by NMR signals in the δ 0.6–1.2 range and the presence of hydroxyl and ketone moieties by infrared absorption at 3500 and 1680 cm^{-1} . The occurrence of double bonds in the compounds and the conjugated character of the ketone function were verified by additional infrared bands at 1640 and 1620 cm^{-1} , an ultraviolet maximum at 238 nm, and NMR signals *ca* δ 5.8. From this data, other chemical evidence, and preliminary mass spectral data, it was assumed that the steroid fraction consisted primarily of 5-en-3 β -ol-7-ones.

GLC analysis of the TMS derivative indicated that the mixture contained at least 14 compounds (Fig. 1) one of which was established as 3 β -hydroxy-5-cholesten-7-one, **8** by coinjection. Preparative TLC and crystallization provided a sample of this major component, identical in all respects with an authentic specimen.

The rest of the sterols were characterized by GC-MS of their TMS ethers (see Table I). Satisfactory spectra were secured for interpretation of 1–2 and 5–12 while 3–4 gave inadequate results. All except 5, which proved to be β -sitosterol¹⁰, had quite similar fragmentation patterns below *m/e* 270. Three peaks at *m/e* 161, 174, and 187 (see below) could be ascribed to the 5-en-3 β -ol-7-one system and can be postulated as arising from cleavage of the C-8 (14) bond, followed by subsequent scissions of the 9 (11), 11 (12), and 12 (13) bonds. A similar *m/e* 174 ion had been proposed before¹¹. These fragmentations are also similar



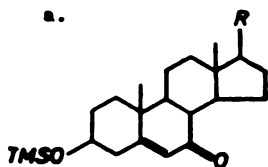
to the well-established pattern for 5 α -7-oxosteroids with an unsubstituted ring A which has complementary ions at *m/e* 165, 178, and 191¹². The fourth prominent peak for this system at *m/e* 269 can be attributed to the basic steroid ring resulting from elimination of the TMS ether and side chain. Since this peak was evident in all spectra (except 5), it lent additional support to the overall nature of the compounds and the functional groups in rings A and B. The characteristic fragments

were also contained in data from authentic 3β -hydroxy-5-cholesten-7-one **8** and in literature reports for cholesta-3,5-dien-7-one **11**¹³, 3β -hydroxy-5-campesten-7-one **11**^{11,14}, 3β -hydroxy-5,22-stigmastadien-7-one **12**^{11,14} and 3β -hydroxy-5-stigmasten-7-one **14**^{11,14} which aided in the structure determination of these compounds and the overall identifications.

Table I. MS Data for *Cladocora Cespitosa* Sterols

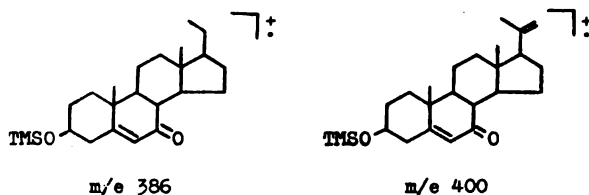
Compd.	R ^a	Mass Spectral Data ^b									
		456	441	386	366	359	357	296	187	174	161
2		26	3	23	5	28	12	30	17	25	23
6		42	5	33	10	46	15	43	17	32	32
7		40	8	43	15	47	15	45	24	35	33
8		100	13	14	27	3	-	12	13	7	30
9		43	5	15	37	50	23	33	8	15	26
10		21	11	33	5	6	17	8	26	24	33
11		59	5	15	12	2	-	8	15	26	28
12		28	7	29	25	41	23	25	8	13	17
13		53	10	7	8	10	20	8	23	23	35
14		100	11	44	25	5	-	10	18	28	30

a.



b. only the main signals above 161 have been listed; each upper line represents m/e and the lower line, its intensity (%).

The side chain of each sterol was first calculated from differences between the molecular ion and the m/e 269 peak [$M - (269 + 90)$] establishing the chain as varying from 7 to 10 carbons. The existence of double bonds was deduced from



these molecular weight differences and the m/e ion which results from loss of the side chain and two hydrogens¹⁵. If the double bond was located at C-22 (23), more intense peaks at m/e 359 and 386 ensued and could be attributed to more favourable C-17(20) bond scission (allylic β -cleavage) and C-20(22) bond scission, both of which are known for this double bond position^{15,16}. The *cis*- and *trans* nature of the 22(23) double bond in 6 and 7, resp., was assigned from the intensity of m/e

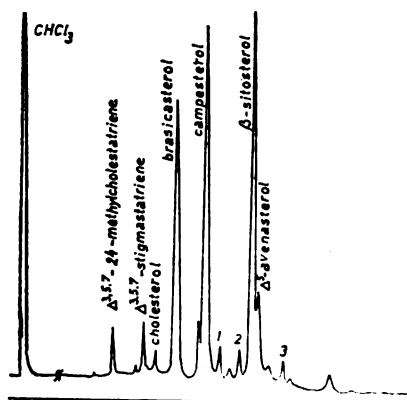


Fig. 1. GC of *Cladocora cespitosa* sterols. Numbering according to elution order

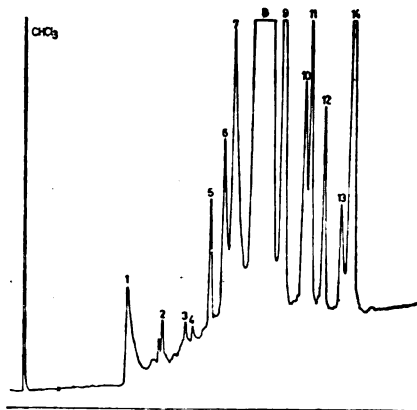


Fig. 2. GC of rape seed oil sterols. Numbering according to elution order

386 as had been done for C-7 non-oxygenated sterols^{15,16}. Double bonds at C-24 (28) as in 10 and 13 lacked peaks at 359 and 386 but gave one at m/e 400 from a McLafferty rearrangement¹⁵. The lack of any other major peaks except for some attributed to the loss of the TMS ether and/or methyl moieties was also evident in the upper part of the spectrum.

Reexamination of rape seed oil sterols by GC—MS revealed three additional compounds (Fig. 2; peaks 1, 2, and 3) which were identified as campesta-3,5,22-trien-7-one, campesta-3,5-dien-7-one, and stigmasta-3,5-dien-7-one, resp., on the basis of mass spectral data similar to that above and reported spectra^{17,18}. The characteristic ions for these three compounds are in Table II.

TABLE II

*Mass spectral data for rape seed oil minor sterols**

Peak	Mass spectra											
	394	351	329	296	269	267	241	229	187	174	161	157
1	50	12	2	19	100	27	17	11	38	60	28	22
2	42	4	6	18	8	5	5	16	27	100	35	21
3	Same as reported in refs. 17 and 18											

a) Only the signals above 157 are listed. The upper lines represent *m/e* values and the lower lines their relative intensities

Because these 7-oxo-3,5-diene steroids are only minor constituents of an oil which contains predominantly brassicasterol, campesterol, and β -sitosterol¹⁹, their origin might be questioned. We believe they are not artefacts of the conditions since β -sitosterol is found in high amounts in other oils, and no accompanying 7-oxo-3,5-diene steroids have been noted²⁰.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support. One of us (DMP) wishes to thank the Yugoslav-American Fulbright-Hays Commission for a research award during the initiation of this work.

ИЗВОД

7-ОКСОСТЕРОЛИ ИЗ ХЕКСАКОРАЛА *CLADOCORA CESPITOSA* И УЉА РЕПИЦЕ *BRASSICA NAPUS*

ШИМОН БАРМАТИ, МИЛАН БАСТИЋ, ЈОВАН ЈОВАНОВИЋ, МИРОСЛАВ Ј. ГАШИЋ, М. SPITELLER*
и DAVID M. PIATAK**

*Природно-математички и Технолошко-металуршки факултет и Универзитет у Београду
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Проучаван је састав стеролне фракције хексакорала *Cladocora cespitosa* и семена уља репице *Brassica napus*. Утврђено је да хексакорал садржи око 0,1% липидног материјала из којег је изолована комплексна смеша 7-оксостерола (око 0,2% липидног материјала). Поред стерола који су раније нађени у репичном уљу, у овом раду утврђено је присуство и малих количина три стероида типа 7-оксо-3,5-диена.

(Примљено 7. септембра 1978)

* Универзитет у Бајројту, С. Р. Немачка

** Универзитет Северног Илиноја, ДеКалб, Илиној, САД

REFERENCES

1. Address for correspondence: Faculty of Science, Institute of Chemistry, Studentski trg 16, P.O.B. 550, 11001 Beograd, Yugoslavia.
2. University of Bayreuth, Fed. Rep. of Germany
3. On sabbatical leave from Dept. of Chemistry, Northern Illinois Univ., DeKalb, IL 60115, USA
4. P. J. Scheuer, „*Chemistry of Marine Natural Products*“, Academic Press, New York 1973
5. J. T. Baker and V. Murphy, „*Handbook of Marine Science*“, Vol. 1, CRC Press, Cleveland 1976.
6. D. J. Faulkner and W. H. Fenical (eds.), „*Marine Natural Products Chemistry*“, Plenum Press, New York 1977
7. R. Reidl, „*Fauna und Flora der Adria*“, Paul Parey Verlag, Hamburg und Berlin, 1963, p. 163
8. N. Ikekawa, M. Morisaki, and K. Hirayama, *Phytochemistry*, **11**, 2317 (1972)
9. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, and G. Spiteller, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 525 (1977)
10. P. Eneroth, K. Hellström, and R. Ryhage, *J. Lipid Res.*, **5**, 245 (1964)
11. N. Katsui, H. Matsue, T. Hirata, and T. Musamume, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 223 (1972)
12. H. Budzikiewicz and C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1430 (1962)
13. V. Flangan, A. Ferretti, D. Schwartz, and J. Ruth, *J. Lipid Res.*, **16**, 97 (1975)
14. D. J. Slatkin, J. E. Knapp, and P. J. Schiff, Jr., *Phytochemistry*, **14**, 580 (1975)
15. S. Wyllie and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **33**, 305 (1969)
16. R. F. N. Hutchins, M. J. Thompson, and J. A. Svoboda, *Steroids*, **15**, 113 (1970)
17. E. Stenhagen, S. Abrahamson, and F. W. McLafferty, „*Registry of Mass Spectral Data*“, Vol. 4, J. Wiley and Sons, New York 1974, p. 2546
18. K. Biemann „*Mass Spectrometry — Organic Chemical Applications*“, McGraw-Hill, New York 1962
19. T. Itoh, T. Tamura, and T. Matsumoto, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 122 (1973)
20. M. Bastić, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, 1978.

A CHEMICAL STUDY OF ADRIATIC SEA CORALS. II*

MIRJANA ŠABAN, SIMON ĐARMATI, DAVID M. PIATAK**,
and MIROSLAV J. GAŠIĆ***

*Institut of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Institute of Chemistry
Technology and Metallurgy, Belgrade*

(Received 7 September 1978)

The lipids of two Adriatic Sea corals *Eunicella cavolinii* and *Cladocora cespitosa* were examined. Column chromatography of the extracts provided hydrocarbon, fatty acid, *n*-alkanol, and sterol fractions as well as butyl alcohol. The individual components were identified by GLC and/or GC—MS.

Chemical study of marine organisms has grown in popularity within the last ten years, and the number and type of unusual and stimulating compounds isolated has increased markedly¹⁻³. Complete systematic study of marine organisms for chemotaxonomic purposes, however, has not proceeded rapidly owing to factors, such as the inaccessibility of a wide range of species, the low content of organic matter, and the complex character of the compounds. To provide a base study for chemotaxonomic comparison of Mediterranean area species with similar ones from other areas we have undertaken a complete study of two organisms, the octocoral *Eunicella cavolinii* and the stony hexacoral *Cladocora cespitosa*, commonly found in the Adriatic Sea. Prior to this study only *E. stricta* had been examined and the diterpenoid eunicellin was isolated and identified⁴.

EXPERIMENTAL

General. Gas liquid chromatographic analyses (GLC) of fractions identified by coinjection of known components were performed on a Varian-Aerograph 2440 instrument with f.i.d. A 3 m by 15 mm column of Dexyl-300 on HP Chromosorb W with a nitrogen flow rate of 20 ml/min was used. The injector temperature was maintained at 275° and the detector at 320°. Hydrocarbon fractions were temperature programmed from 150° to 350° at 2°/min and esters from 100° to 300° at 10°/min. Plots of log retention time vs. number of carbon atoms were used to correlate all peaks.

Methyl esters formed by treatment of free fatty acids with CH₂N₂ and the glyceryl ether fractions were identified by GC-MS. A Varian MAT MS instrument, Model CH-5, coupled to a Varian-Aerograph 2440 GC containing a 3 m by 15 mm column of 5% OV-1 on HP Chromosorb W was employed, and the column conditions were as used above.

Sterol fractions were analysed by an LKB 2091 GC-MS system equipped with an LKB 2130 computer. Conditions were as indicated previously⁵.

Eunicella cavolinii. Material collected in the Bay of Kotor was cut into 5 cm pieces and washed with running fresh water for 24 hr. After rinsing the octocoral in distilled water for 24

* For Part I see Ref. 5

** On sabbatical leave (1974—75) from Northern Illinois Univ., DeKalb, IL 60115, USA

*** Address for correspondence: Institute of Chemistry, Faculty of Science, P.O.B. 550, 11001 Beograd, Yugoslavia

hr, it was dried at ambient temperature for 5 days, then ground. A total of 4 kg was extracted with hexane in a Soxhlet for 72 hr to yield 45 g of brown oil. Part of the oil (25 g) was then chromatographed on silica gel (800 g; 0.2—0.5 mm) applied as a dilute solution.

Elution of the column was begun with petroleum ether which gave 100 mg of eluate from which sulphur was precipitated by chloroform. Continued elutions with 5% ether - petrol ether, 50% ether - petrol ether, benzene, 7:3 benzene-EtOAc, and ethanol gave five fractions weighing 7.0, 7.0, 6.0, 2.5, and 2.0 g, resp.

Fraction 1 had ν_{\max} 1730 [ester C=O], 740 and 720 [—(CH₂)—] cm⁻¹. It was hydrolysed with 0.5 N KOH-MeOH, diluted with water, and extracted with ether to obtain an alkane-alkanol fraction which was resolved by preparative TLC. The *n*-alkanols were oxidized in acetone by Jones' reagent and methylated by CH₂N₂ for coinjection GLC analysis. The water phase was acidified and extracted with ether to give fatty acids which was also treated with CH₂N₂ for analysis as above.

The second fraction gave material with ν_{\max} 1700 cm⁻¹ [acid C=O]. Diazomethane was also used to prepare it for GC—MS examination.

Part of the third fraction (3 g) was rechromatographed on silica gel (60 g) with ether-petrol ether combinations. Free fatty alcohols (1 g) were eluted first, then a sterol fraction which had ν_{\max} 3400 cm⁻¹ [O—H]; NMR δ 0.67, 0.78, 0.91, 0.98, 5.15, 5.23, was secured. The sterols were converted to tetramethylsilyl (TMS) ethers in the usual manner and identified by GC—MS (see Figure 1).

Fraction 4 crystallized from acetone to give material melting at 69—70°; ν_{\max} 3400 [O—H], 1130, 1090, 1050 [C—O] cm⁻¹; *m/e* 62, 75, 93.

The last fraction which was eluted with alcohol was a complex mixture and was set aside.

Cladocora cespitosa. The coral was cleaned by removing adhering surface matter, then rinsing with running fresh water for 24 hr. After ambient temperature drying for 24 hr, it was pulverized. The material (40 kg) was extracted thrice with 10 liter portions of ethanol to yield 38.5 g of material.* Diluting this mixture with chloroform and washing the organic layer with water gave 35 g of lipids. Chromatography on silica gel (500 g) afforded six fractions weighing 8.0, 8.5, 3.5, 0.07, 3.8, and 5.4 g by elution with petrol ether, 1:1 petrol ether - ether, benzene, 4:1 benzene-EtOAc, 7:3 benzene-EtOAc, and methanol, resp.

Rechromatography of a portion (3 g) of the first fraction afforded 0.4 g of hydrocarbons with the remainder consisting of a highly coloured mixture.

Fraction 2 had ν_{\max} 1700 cm⁻¹ [acid C=O] and was treated with CH₂N₂, then analysed by GLC.

Fraction 3 gave ν_{\max} 3400 cm⁻¹ [O—H] and was oxidized by Jones' reagent. The resultant acids were recovered and methylated.

The fourth fraction consisted of sterols which were described previously⁶.

Fraction 5 crystallized from acetone and had mp 69—70° and IR and MS data as material from the fourth fraction of *Eunicella cavolinii*.

The last fraction was not studied further since it was a complex polar mixture.

RESULTS AND DISCUSSION

Dried *Eunicella cavolinii* (class: Anthozoa; order: Gorgonaria) was readily extracted with hexane to give 1% by weight of organic material and was separated into hydrocarbon, ester, fatty acid, sterol, alcohol, and glyceryl ether fractions which represented 2, 24, 26, 18, 6, and 6%, resp., of the organic material.

Although the hydrocarbon and ester fractions could not be separated easily by chromatography, they were divided by base hydrolysis of the total first fraction, removal of the acids, and rechromatography of the neutrals into alkanes and alkanols. The alkanes consisted of normal chain compounds with 18—38 carbons and varied only slightly in quantity from each other in the range of 1—7%. Interestingly, the odd-numbered homologues did not predominate markedly as in plants.

* Soxhlet extraction of the coral with hexane gave the same extract composition but was considered less convenient.

The *n*-alkanols obtained from the esters were identified as the corresponding methyl esters. Alcohols with a carbon range of 16—20 carbons were originally present, with hexadecanol (20%) and octadecanol (72%) as the main single components. The acid portion of the ester, on the other hand, consisted mainly of saturated C₁₆ (38%) and C₁₈ (27%) fatty acids with unsaturated C₁₆, C₁₈, and C₂₀, and saturated C₁₇ fatty acids in lesser amounts (5—7%).

The free fatty acid fraction was quite similar in composition to the acid fraction from the esters. The free alcohol fraction, however, was significantly different from the alcohol portion of the esters in that amounts of hexadecanol (40%) and octadecanol (35%) were approximately equal.

The sterol fraction which made up a significant amount of the organic matter (18%) was mostly cholesterol (70%), as found by coinjection of standards and GC—MS. The other eight (of 13) sterols were readily identified by GC—MS of their TMS ethers and comparison of the fragmentation patterns of individual sterols to reported data. The sterols identified were 24-norcholesterol,⁶ *cis*-22-dehydrocholesterol,^{7,8} *trans*-22-dehydrocholesterol,^{7,8} brassicasterol,⁹ 24-methylenecholesterol,^{7,9} campesterol,⁹ stigmasterol,^{7,9} and β -sitosterol⁹. (Figure 1, comp. 1—3, 5, 7, 8, 10, 12).

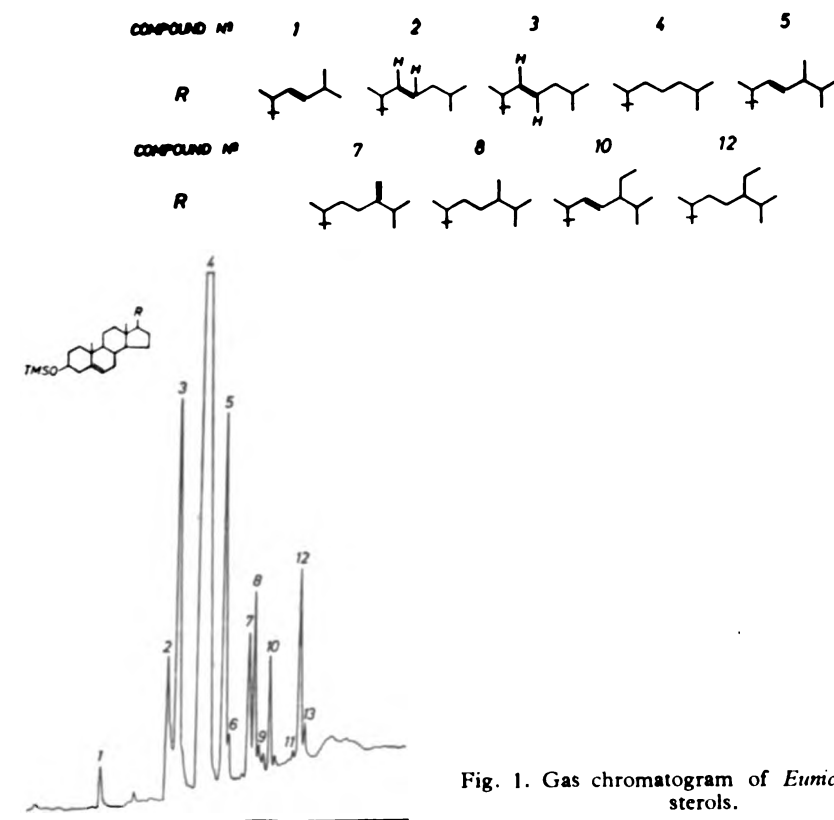


Fig. 1. Gas chromatogram of *Eumicella cavolinii* sterols.

The second most polar fraction gave a crystalline compound with significant hydroxyl and ether infrared absorption. It was characterized as batyl alcohol

or the C-1 octadecyl ether of glycerol by MS peaks¹⁰ at m/e 62, 95, and 93 and with mp of 69—70° (lit.¹¹ mp 70.5—71°). Batyl alcohol has been noted in a gorgonian previously¹² as well as in other marine organisms^{13,14}.

In the case of the hexacoral *Cladocora cespitosa* (class: Anthozoa; order: Madreporaria) an ethanol extraction yielded 0.1% of lipids. This time an ester fraction was absent and hydrocarbon, fatty acid, *n*-alkanol, sterol, and glyceryl ether fractions were secured in 3, 24, 20, 0.2, and 10%, resp., of the organics.

The hydrocarbon fraction had *n*-alkanes and *n*-alkenes with 15—29 carbon atoms. Hexadecane (43%), octadecene (14%), and octacosane (10%) were present in the largest amounts while the remaining compounds did not exceed 5% each.

The fatty acids present were mainly palmitic (46%) and oleic (27%) along with 6 and 11% of the unsaturated C₁₈ and saturated C₁₈ fatty acids, resp. The *n*-alkanols consisted almost exclusively of hexadecanol (95%) with some minor amounts of octadecanol and an unsaturated C₁₈ alcohol. The small portion of sterols (0.2%) were 7-oxosterols and have been described by us before⁵. As with *Eumicella cavolinii* the glyceryl ether fraction was batyl alcohol.

A comparison between these two corals which belong to separate subclasses and are quite different structurally shows some differences and similarities. First, there is a significant variation in the total amount of organic matter as might be expected considering the much larger calcium carbonate skeleton of the hexacoral. Also, there is wide difference in the amount of sterols present in the organic extracts which might be related to the abundance of organic material.

In regard to individual components the main differences are the presence of fatty esters in *Eumicella cavolinii* and their absence in *Cladocora cespitosa* and the overall character of the sterol fractions. The octocoral had a variety of Δ^5 -sterols while the hexacoral sterols were of the Δ^5 -7-oxo type. Interestingly, the side chain array of each group of sterols was quite similar, and the main sterol in each was of the cholestane-type cholesterol in *E. cavolinii* and 7-oxocholesterol in *C. cespitosa*.

Similarities, in the composition of the hydrocarbon, fatty acid, *n*-alkanol, and glyceryl ether fractions were quite evident although the proportions of individual components might differ. The high amounts of even-numbered alkanes and alkenes in *C. cespitosa* and the somewhat even distribution of even- and odd-numbered alkanes in *E. cavolinii* are quite unusual when compared to terrestrial plants. However, since animal organisms are dealt with here, this aspect may not prove to be unique once more data is accumulated for other marine organisms. If the formation of these hydrocarbons occurs mechanistically by decarboxylation of a fatty acid, then odd-numbered fatty acids are implicated as biosynthetic intermediates. Acids which arise from the incorporation of a propionate unit or similar odd-numbered precursor, therefore, would be expected. An abundance of odd-numbered fatty acids could be expected in the organisms but the fatty acid compositions are not unusual and appear not to be related to the hydrocarbon composition. However, the fact that not much of the potential precursor acids occur in the fatty acid pool can also be taken as a result of more facile decarboxylation of these species in the organisms so large amounts are not accumulated.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support. One of us (DMP) wishes to thank the Yugoslav-American Fulbright-Hays Commission for a senior research award during the initiation of this work.

The authors also wish to express their appreciation to Dr. Jovan Stjepčević and Sreten Mandić of the Marine Biology Station, Kotor, Yugoslavia, for their help in collecting and identifying marine specimens.

ИЗВОД

ХЕМИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ КОРАЛА ЈАДРАНСКОГ МОРА

МИРЈАНА ШАБАН, ШИМОН ЂАРМАТИ, DAVID M. PIATAK и МИРОСЛАВ Ј. ГАШИЋ

Хемијски истраживањий Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, и Института за Хемију, Технологију и Металургију, Београд

Проучаван је састав липидне фракције октокорала *Eunicella cavolinii* и хексакорала *Cladocora cespitosa* и утврђено да приноси органских екстракта добивених екстракцијом помоћу етанола износе 1%, односно 0,1% укупне тежине. Хроматографијом на колони силикагела изоловани су угљоводоници, естри, више масне киселине, *n*-алканоли, стероли и α -глицерил етри. Идентификација појединачних компоненти извршена је гасно-хроматографском и гасно-хроматографско-масено-спектрометријском анализом. У погледу хемијског састава липидних фракција, утврђено је да *C. cespitosa* не садржи естре виших масних киселина и виших алкохола у липидима *E. cavolinii* чине приближно 24%. Разлика је утврђена и у саставу стеролне фракције наведених организама: *C. cespitosa* садржи искључиво Δ^5 -7-окостероле, чије присуство у морским организмима уопште није раније утврђено, док *E. cavolinii* садржи аналогу смешу Δ^8 -7-деоксистерола (13 компоненти).

(Примљено 7. септембра 1978)

REFERENCES

1. P. J. Scheuer, „*Chemistry of Marine Natural Products*“, Academic Press, New York 1973
2. J. T. Baker and V. Murphy, „*Handbook of Marine Science*“, Vol. 1, CRC Press, Cleveland 1976
3. D. J. Faulkner and W. H. Fenical, eds., „*Marine Natural Products Chemistry*“, Plenum Press, New York 1977
4. O. Kennard, D. G. Watson, L. Riva di Sanseverino, B. Tursch, R. Bosmans, and C. Djerassi, *Tetrahedron Lett.*, 2879 (1968)
5. Š. Djarmati, M. Bastić, J. Jovanović, M. J. Gašić, M. Spiteller, and D. M. Piatak, *This Journal*, **43**, 567 (1978)
6. D. R. Idler, P. M. Wiseman, and L. M. Safe, *Steroids*, **16**, 451 (1970); D. R. Idler and P. Wiseman, *Comp. Biochem. Physiol.*, **38A**, 581 (1971)
7. S. Wylie and C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, **33**, 305 (1968)
8. R. F. N. Hutchins, M. J. Thompson, and J. A. Svoboda, *Steroids*, **15**, 113 (1970)
9. B. A. Knights, *J. Gas Chrom.*, **5**, 273 (1967)
10. B. Hallgren and S. Larsson, *J. Lipid Res.*, **3**, 31 (1962)
11. P. G. Stecher, ed. „*Merck Index*“, 8th ed., Merck and Co., Rahway, N. J., 1968, p. 123
12. C. A. Kind and W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, **7**, 424 (1942)
13. I. M. Heilbron and W. M. Owens, *J. Chem. Soc.*, 942 (1928)
14. W. H. Davies, I. M. Heilbron, and W. E. Jones, *Ibid.*, 165 (1933).

IMMOBILIZATION OF GLUCOAMYLASE. I. ENTRAPMENT OF
ENZYME IN THE POLYACRYLAMIDE GEL

ERA H. VANDEL*, MILAN D. JANIĆ, MILICA MILOSAVLJEVIĆ,
VERICA ĐERMANOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, YU-11000 Belgrade

and

ALEKSANDAR S. GELINEO

Galemka — Research Laboratories, YU-11080 Zemun

(Received 20 February 1978; revised 6 July 1978)

Glucosylase was immobilized by entrapping in polyacrylamide gel, yielding 39 per cent of immobilized product, based on the amount of enzyme used in the process. The enzymic preparation showed to be stable during eight months. The reaction catalyzed by immobilized enzyme did not change its basic parameters in comparison with that catalyzed by non-immobilized enzyme.

In the last decade, the progress in the enzyme immobilization was rapid. It opened new ways for the industrial application of enzymes and offered new possibilities for the production of naturally occurring organic compounds.

The process of immobilization is based on the coupling of an enzyme to the insoluble matrix either by surface adsorption or by chemical binding in such a way that its catalytic activity remains unaltered. Contemporary laboratory methods of immobilization involve: adsorption¹ microencapsulation³, occlusion⁴, covalent binding^{5,6} and cross-linking¹.

This paper is dealing with the investigation of the glucosylase immobilization by entrapping in the polyacrylamide gel and the kinetics of enzymic reactions catalyzed by immobilized and non-immobilized enzyme, respectively.

EXPERIMENTAL

Material and methods

Acrylamide and N,N'-methylene-bis(acrylamide) were technical grade, supplied by Fluka. All other reagents were analytical reagents.

N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) was synthesized by method of Hanhart and Ingold⁷, purified by the butyric anhydride treatment⁸, dried over solid KOH and distilled under argon. Its boiling point was 118—121° at atmospheric pressure.

A technical concentrate of glucosylase (α -1,4-glucan-glucosylase, E.C.3.2.1.3.), having activity of 2500—3200 units per ml, was used for entrapping. The unit of enzyme activ-

* Address for correspondence: Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, 11000 Belgrade Yugoslavia.

ity was defined as the amount of enzyme liberating one micromol of glucose in one minute at 30°.

Glucose was determined by the *o*-toluidine method⁹, using a „SPECOL“ spectrophotometer.

Immobilization of glucoamylase

Glucoamylase was immobilized by a modified method¹⁰, used for the immobilization of trypsin and lactase. Argon was bubbled through all solutions in order to remove oxygen. The process was performed under a stream of argon, at temperature not exceeding 4°.

To a stirred mixture of 290 ml toluene and 110 ml of chloroform, 1 ml of the detergent Tween 40 (polyoxyethylenesorbitanmonohexanoate) was added, followed by 8 ml 0.01 *M* triethanolamine-HCl (pH 7.4) (TEA-HCl), containing 0.3 g potassium persulphate.

0.55 g Acrylamide and 0.45 g *N,N'*-methylene-bis(acrylamide) were dissolved in 50 ml of the TEA buffer. The solution was filtered, to the filtrate 0.5 ml of TEMED was added and finally 0.8 — 1.5 ml of the enzymic concentrate. This mixture was promptly transferred to a reaction vessel containing a stirred mixture of chloroform, toluene, potassium persulphate and detergent. The amount of enzyme concentrate varied with enzyme activity of the preparation used. This activity was determined for every preparation.

Polymerization was allowed to proceed for 60 min, with permanent stirring and cooling of mixture. The gel was then filtered off washed successively with cold toluene and methanol, aqueous NaHCO₃ (0.1 *M*), HCl (0.001 *M*) and NaCl (0.5 *M*).

This procedure gave approximately 150 ml of the macroporous polyacrylamide beads containing the entrapped enzyme. Yield of the entrapped enzyme varied from 19 to 39 per cent, based on the amount of enzyme used.

Hydrolysis of starch by immobilized enzyme

This was performed by a batch procedure using a suspension of the polyacrylamide — glucoamylase gel in 0.4% solution of starch, in acetate buffer pH 4.5.

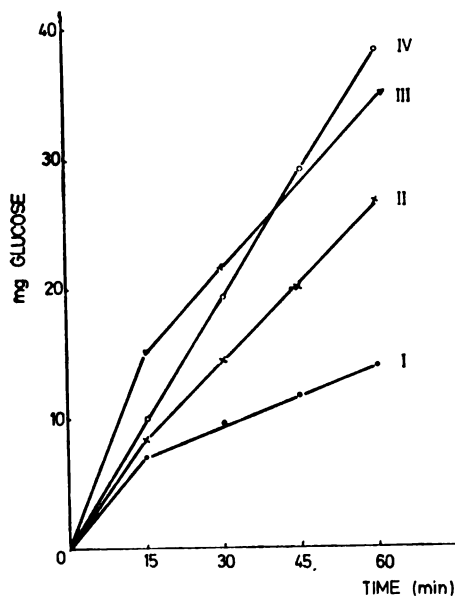


Figure 1. Enzymic reaction with immobilized enzyme at 30° (I), 50° (II) and 70° (III) and non-immobilized enzyme at 30° (IV)

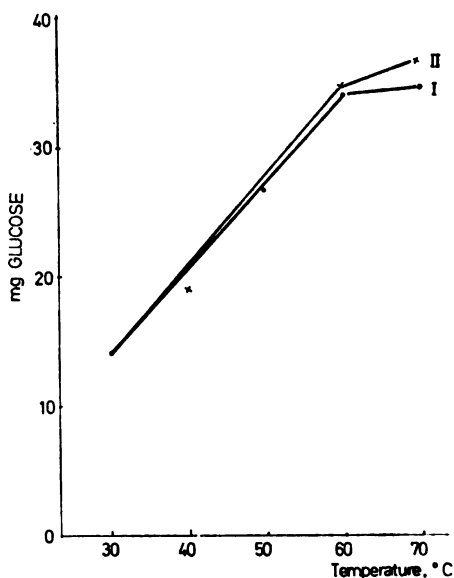


Figure 2. Influence of temperature on the activity of immobilized (I) and non-immobilized glucoamylase (II)

The suspension was gently stirred throughout the hydrolysis period. Aliquots — for determination of free glucose — were taken at 15 min intervals, starting with zero-time sample, which was withdrawn immediately after addition of the enzyme - containing gel into starch solution. The time dependence of the enzymic reaction at 30°, 50° and 70°, respectively is illustrated in Fig. 1.

The values in the diagram are experimentally determined ones, calculated on the basis of 1 ml of the enzyme - containing gel, expressed as mg of glucose obtained.

The immobilized enzyme was active even at 70° and the shape of the temperature — activity curve was identical to that for the free enzyme (Fig. 2)

The pH dependence of the catalytic activity for immobilized enzyme showed some deviation in comparison with that for non-immobilized enzyme (Fig. 3)

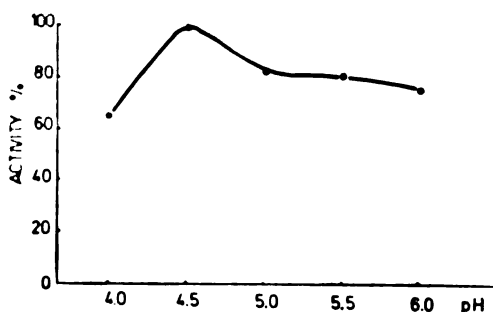


Figure 3. Influence of pH on the enzymic reaction with immobilized glucoamylase (expressed in per cent of activity at the optimum pH)

The preparations used in this work were stable during eight months at 4°. Their activity began to decrease after three months of storage at this temperature, but nearly 70% of their activity was still retained at the end of the eight months period (Fig. 4)

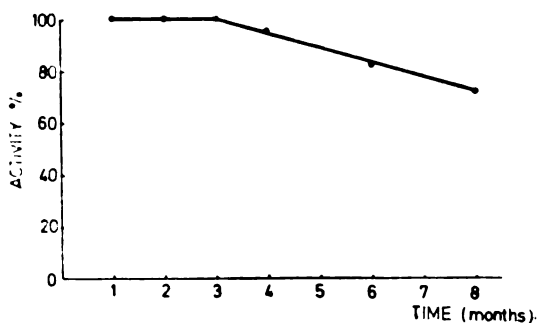


Figure 4. Stability of immobilized glucoamylase as a function of time (expressed in per cent of the initial activity)

DISCUSSION

Entrapment of glucoamylase in the polyacrylamide gel showed to be a suitable method for immobilization of enzyme preparations of lower purity. Yield of entrapped glucoamylase (39%, based on the amount of enzyme used) is higher from that obtained with trypsin¹⁰. This yield could probably be increased; but even such it justifies the use of the low purity enzyme (technical concentrate) as much cheaper than highly purified enzyme.

The basic reaction parameters of the hydrolytic cleavage of starch by immobilized enzyme do not differ from that catalysed by non-immobilized enzyme. The reaction catalysed by immobilized enzyme has two clearly distinguishable stages (Fig. 2). The first stage, lasting 15 — 20 minutes, is characterized by the rate comparable to the rate of hydrolysis by an equal amount of free enzyme. A similar behaviour was observed by Solomon and Levin¹² in hydrolysis of starch by glucoamylase adsorbed on ion-exchange resin. The second stage is characterized by a lower reaction rate, which remains constant until about 80% of substrate in hydrolysed.

Using non-immobilized enzyme, the reaction rate remains constant until 92 — 95% of starch is hydrolysed (Fig. 5).

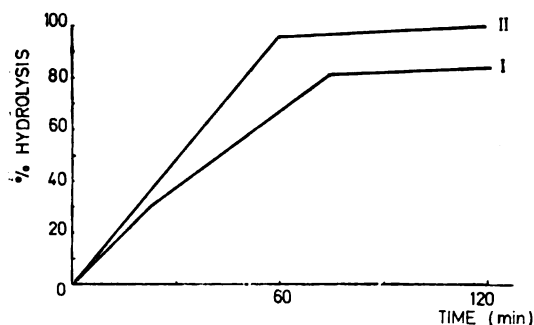


Figure 5. Starch hydrolysis with immobilized (I) and non-immobilized (II) enzyme (completed reaction)

The reaction rate decrease due to the depletion of the substrate takes place when 80% of the starch is hydrolysed, using the non-immobilized enzyme as catalyst. However, using free enzyme, the reaction rate decreases when as much as 95% of starch is hydrolysed. The explanation of this phenomenon needs a more detailed study.

ИЗВОД

ИМОБИЛИЗАЦИЈА ГЛУКОАМИЛАЗЕ I. ОКЛУДОВАЊЕ ГЛУКОАМИЛАЗЕ У ПОЛИАКРИЛАМИДНИ ГЕЛ

ВЕРА Х. ВАНЂЕЛ, МИЛАН Д. ЈАНИЋ, МИЛИЦА И. МИЛОСАВЉЕВИЋ, ВЕРИЦА Т. БЕРМАНОВИЋ
и АЛЕКСАНДАР С. БЕЛИНЕО

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, и Центар за научно-истраживачки рад „Галеника“, Земун

Окљудовањем у полиакриламидни гел добијена је имобилизована глукоамилаза, у приносу од 39% у односу на количину ензима употребљеног за окљудовање. Ензимски препарат показао се стабилним у току осам месеци. Ензимска реакција, катализована имобилизованом глукоамилазом, није изменила своје основне параметре у односу на реакцију са немобилизованом глукоамилазом.

(Примљено 20. фебруара 1978; ревидирано 6. јула 1978)

REFERENCES

1. R. O. Zaborsky, „*Immobilized Enzymes*“, CRS Press, Cleveland, Ohio, 1975
2. C. A. Olson and C. L. Cooney, „*Immobilized Enzymes in Food and Microbial Processes*“, Plenum Press, New York 1974
3. T. M. S. Chang, *Science*, **148**, 524 (1964)
4. K. F. Driskoll, *Adv. Biochem. Eng.* Vol. 4, Springer Verlag, 1976, p. 155
5. E. Brown and F. Minier, *Makromol. Chem.*, **176**, 2523 (1975)
6. J. Turková, *Chem. Listy*, **68**, 489 (1974)
7. W. Hanhart and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 997 (1927)
8. D. J. Cram and D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1245 (1963)
9. E. Nulyman, *Nature*, **163**, 102 (1951)
10. R. Nilsson, R. Mossbach and K. Mossbach, *Biochim. Biophys. Acta*, **208**, 253 (1972)
11. C. Gruesbeck and H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem., Res. Develop.*, **11**, 74 (1972)
12. B. Solomon and Y. Levin, *Biotechnol. Bioeng.*, **16**, 1261 (1974).

BEHAVIOUR OF GLUCURONOXYLAN IN ALKALINE AND ACID — ALKALINE PROCESSES

SMILJANA P. SMILJANSKI and LJILJANA D. MAJDANAC

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 27 May 1977; revised 5 September 1978)

Degradation and dissolution of beech wood hemicelluloses in the single stage (sulphate) and in the double stage (prehydrolysis — sulphate) pulping processes were investigated. It was established that in the single stage pulping considerable amounts of the dissolved hemicelluloses (up to 5.4% of the wood mass) are present in the black liquor in an essentially undegraded, polymeric form. The degree of polymerization of isolated hemicelluloses, which are predominantly of a glucuronoxylan origin, is about 60. Their X-ray diffractogram indicates a certain degree of lateral order and is characteristic for xylopentoses. The increase of pulping alkalinity results in an increase of content of undegraded hemicelluloses in the black liquor. This would indicate that on increasing the pulping alkalinity the dissolution rate of hemicelluloses becomes higher than their degradation rate. In double stage pulping the amount of undegraded hemicelluloses in the black liquor is correlated to the prehydrolysis conditions. It was found that a prolonged heating at 170°C during the prehydrolysis process results in a sharp decrease of the content of undegraded hemicelluloses in the black liquor. This is a consequence of an intensive hydrolytic depolymerization of the glucuronoxylan hemicellulose component in the prehydrolysed wood.

Different reactions occurring on wood components during alkaline pulping result in a complicated mixture of organic compounds in the black liquor¹. The dissolved hemicellulose wood component in the single stage sulphate pulping black liquor is present in considerable amounts in an essentially undegraded form²⁻⁵. This is attributed to the reactions of stabilization against alkaline degradation of the glucuronoxylan chains from the reducing end group⁶⁻⁸.

Results of an investigation are presently reported on the influence of pulping and prehydrolysis conditions of degradation and dissolution of hemicelluloses in both the single stage sulphate and the double stage prehydrolysis-sulphate processes. This was done by identifying of the contents of undegraded hemicelluloses in the black liquor. The presence of the undegraded hemicelluloses in the black liquor is sensitively dependent on pulping conditions, as well as on previous hydrothermal wood treatment.

The knowledge concerning dissolution and degradation of hemicelluloses in the single stage sulphate pulping contributes to the adjusting of pulping conditions in order to get higher pulp yields. This can be achieved by a higher degree of hemicelluloses retention in the fibre wall, or by their readsorption on cellulose fibres^{9,10} from the black liquor. Both would contribute to improved paper properties as well^{11,12}. In the double stage prehydrolysis-sulphate process, however, the pulping conditions should provide the highest possible elimination of hemicelluloses from the pulp fibres in order to obtain highly purified pulps aimed for cellulose

derivatives. To prevent the readsorption of hemicelluloses on cellulose fibres¹³⁻¹⁵ hemicelluloses in the black liquor should also be strongly degraded.

EXPERIMENTAL

Beech wood (*Fagus moesiaca* var. *Gotchensis*) chips 15×15×2 mm were submitted to sulphate cooking in rotating autoclaves, 1.8 l capacity, immersed in a polyglycol bath. Maximum cooking temperature 170°C, cooking time 30–120 minutes, alkalinities 14, 18, 22, and 26% Na₂O, sulphidity 30%, liquor to wood ratio 4:1.

In the double stage process prior to sulphate cooking wood chips were submitted to hydrothermal treatment in the same rotating autoclaves, water to wood ratio 4:1, temperature schedule *H* (Fig. 2). The hydrothermal treatment was being interrupted at 100° (*H*₂), 140° (*H*₃), 150° (*H*₄), 160° (*H*₅), 170° (*H*₆), as well as, after 10 minutes (*H*₇), 30 minutes (*H*₈) and 60 minutes (*H*₉) of heating at 170°. The prehydrolysed chips were submitted to sulphate cooking, maximum cooking temperature 170°, alkalinity 26% Na₂O, sulphidity 30%, liquor to wood ratio 4:1. Prehydrolysed chips under *H*₉ that correspond to the commercial prehydrolysis conditions, were also cooked with liquor alkalinities of 14, 18, and 22% Na₂O, cooking time 30–120 minutes at 170°.

For isolating the undegraded hemicelluloses dissolved in the black liquors a procedure¹⁶ based on delignification with chlorine was applied. The method is similar to the holocellulose isolation method¹⁷. The procedure¹⁶ has more advantages, however, when applied on black liquors than on wood, for the overdosage of chlorine is less critical. This is due to the good accessibility of the dissolved and finely dispersed lignin residues in the black liquor that readily consume the excess of the added chlorine.

The carbohydrate composition of the isolated hemicelluloses from the black liquors were determined by applying thin layer chromatography¹⁸⁻²⁰.

Intrinsic viscosities were determined in a cadoxen solution²¹. The degree of polymerization was calculated by applying the constants of cellulose²².

The IR spectra were obtained by applying the potassium bromide pellet technique, pressing 2 mg of the finely ground preparation in 150 mg of KBr, with an Perkin-Elmer infrared spectrophotometer.

The X-ray diffractograms of the isolated hemicelluloses were obtained by the pellet technique²³ with a Philips diffractometer.

RESULTS AND DISCUSSION

The results indicate that in the single stage pulping black liquor, considerable amounts of the dissolved hemicelluloses are present in an essentially undegraded, polymer form (Fig. 1). For the investigated pulping alkalinities the amounts of the undegraded hemicelluloses are in the range of 16–35% of entirely dissolved pentosans, or 2–6% calculated on a dry wood basis (Table I).

The content of undegraded hemicelluloses in the black liquor increases with the increase of the pulping alkalinity. The results indicate that the increase of pulping alkalinity has a greater influence on the dissolution than on the hemicellulose degradation rate (Table I).

In the double stage prehydrolysis-sulphate pulping, for the prehydrolysis temperature range up to 170°, the amounts of the undegraded hemicelluloses in the black liquor are similar to the corresponding single stage sulphate pulping. The prolonged hydrothermal treatment at 170° results in an outstanding decrease of the undegraded hemicelluloses in the black liquor (Fig. 2). After 60 minutes of hydrothermal treatment at 170°, for all examined pulping alkalinities, the con-

TABLE I

Influence of alkaline and acid-alkaline cooking conditions on the content of undegraded hemicelluloses in the black liquor

Active alkalis (%Na ₂ O)	Untreated wood (H ₁)		Prehydrolysed wood (H ₂)							
	g/l	Per cent on wood	g/l							
			Cooking time at 170° (min)							
	90		30	60	90	120	30	60	90	120
14	4.2	1.7	0.78	0.26	0.20	0.17	0.31	0.10	0.08	0.07
18	7.2	2.8	1.16	0.94	0.34	0.32	0.46	0.38	0.14	0.17
22	11.6	4.7	2.21	1.26	1.15	1.1	0.88	0.50	0.48	0.43
26	13.5	5.4	2.89	2.09	2.0	1.8	1.17	0.83	0.80	0.70

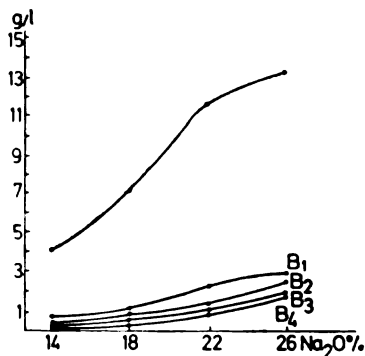
tent of undegraded hemicelluloses in the black liquor is low, and does not exceed one per cent calculated on dry wood basis (Table II, Fig. 1).

TABLE II

Influence of prehydrolysis conditions on undegraded hemicelluloses percentage in black liquors. Cooking time 90 minutes at 170°C, alkalinity 26% Na₂O

Prehydrolysis conditions	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈	H ₉
Prehydrolysis yield	100	99.0	98.6	97.5	96.8	94.9	90.3	83.8	77.0
Content of pentosans in wood	23.0	23.0	23.0	23.1	22.6	21.7	21.1	15.5	14.0
Pulp yield	41.7	41.3	41.1	40.9	40.3	39.5	39.5	39.4	39.4
Content of pentosans in pulp	17.2	17.6	17.1	16.9	14.3	14.5	11.3	5.9	4.5
Pentosans dissolved in black liquor, on prehydrolysed wood	15.8	15.8	16.0	16.3	16.8	16.0	16.6	13.2	12.2
Polymer hemicelluloses in black liquor, on prehydrolysed wood	5.4	6.1	6.0	6.1	6.3	4.7	3.4	1.4	1.0
Polymer hemicelluloses, of the total dissolved	34.2	38.6	37.5	37.4	37.5	29.4	20.5	10.6	8.2

Fig. 1. The influence of alkalinity and cooking time on the content of undegraded hemicelluloses in the black liquors: single stage alkaline cooking, 90 minutes on 170° (A); acid-alkaline cooking, cooking temperature 170°, duration 30, 60, 90, and 120 minutes (prehydrolysis temperature 170°, duration 60 minutes) (B₁—B₄)



The results indicate that the hydrothermal treatment up to 170° has no significant influence on the hemicellulose depolymerization of the wood structure. The almost complete disappearance of undegraded hemicelluloses in the black liquor after 60 minutes of heating at 170° in the prehydrolysis process is, however, a consequence of an intensive hydrolytic depolymerization of the glucuronoxylan in the wood structure. Hydrolytic depolymerization contributes also to the further intensification of the „peeling off“ reaction²⁴ during the subsequent alkaline pulping, as the consequence of an increased number of the reducing end groups due to the hydrolytic cleavage of carbohydrate chains. The splitting of the glucuronic acid substituents on xylan chains makes also the stopping reactions against alkaline degradation less effective²⁵.

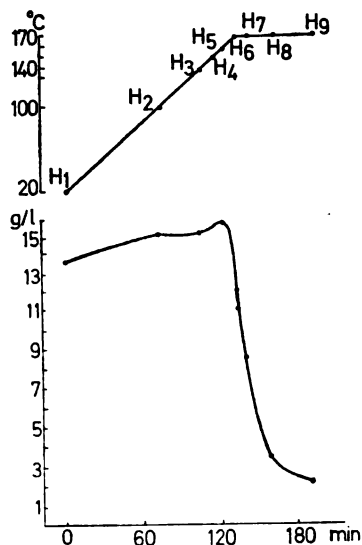


Fig. 2. Content of undegraded hemicelluloses in the double stage cooking black liquors: prehydrolysis conditions H_1 — H_9 ; cooking time 90 minutes at 170°, alkalinity 26% Na_2O

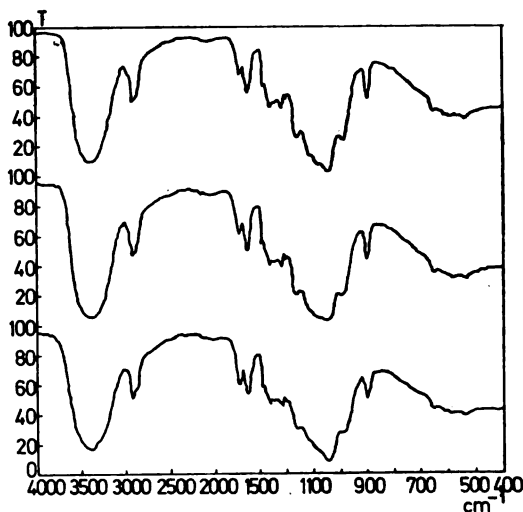


Fig. 3. IR spectra of the undegraded hemicelluloses isolated from the single stage alkaline cooking black liquors

The undegraded hemicelluloses isolated from the sulphate, and from the mild prehydrolysis-sulphate pulping black liquors are almost white powders. The IR spectroscopic analysis (Fig. 3) indicates that the applied procedure for isolating the undegraded hemicelluloses from the black liquors gives highly delignified products, for the 1510 cm^{-1} band, characteristic for lignin compounds^{26,27}, is absent. The thin-layer chromatographic analysis indicates that xylan is a predominant component. This would agree well with the glucuronoxylan stabilization against alkaline degradation during sulphate pulping^{28,29}. The IR spectroscopic analysis of the isolated hemicelluloses (Fig. 3) indicates that some of the 4-O-methyl-glucuronic acid side substituents on the xylan polymer have survived the rather drastic alkaline pulping conditions, since the 1740 cm^{-1} band characteristic for the uronic group³⁰ is present. It would agree with the findings of other authors³¹⁻³³.

The degree of polymerization of the isolated glucuronoxylan polymers is about 60. As reported^{24,26}, the degree of polymerization of the glucuronoxylan „*in situ*“ is 130—200.

X-ray diffractograms of the isolated hemicelluloses from the black liquors (Fig. 4) would indicate a certain degree of lateral order. The plane distances of

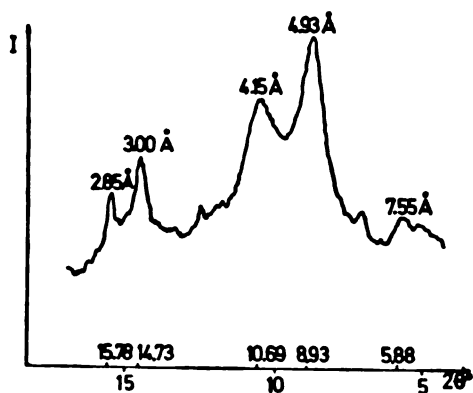


Fig. 4. X-ray diffractogram of the undegraded hemicelluloses isolated from the single stage alkaline cooking black liquors

2.85, 3.0, 4.14, 4.93, and 7.35 Å are characteristic for the crystal lattice of xylopentoses²⁶. The material is only partly crystalline, for the parts of the xylan chains that preserved its side substituents can not be ordered²⁶.

ИЗВОД

ПОНАШАЊЕ ГЛУКУРОНОКСИЛАНА У АЛКАЛНИМ И КИСЕЛО-АЛКАЛНИМ ПРОЦЕСИМА

СМИЉАНА П. СМЉАНСКИ и ЉИЉАНА Д. МАЈДАНАЦ

Технолошко-хемијалурџички факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494, 11001 Београд

Испитивано је понашање хемицелулоза буковог дрвета при једноступеном сулфатном, као и при двоступеном претхидролиза-сулфатном процесу. Установљено је да се при једноступеном сулфатном кувању знатан део растворених хемицелулоза (до 5,4% рачунато на дрво) налази у сразмерно неразрађеном облику. Средњи степен полимеризације изолованих неразрађених хемицелулоза је око 60. Њихов реингенски дифрактограм указује на постојање извесног степена латералне сређености и карактеристичан је за ксилопентозе. Са повећањем алкалитета луга расте количина неразрађених хемицелулоза у црном лугу. Ово указује на већу брзину растварања хемицелулоза од брзине њихове раградње при повећању алкалитета кувања. Код двоступеног претхидролиза-сулфатног кувања, количина неразрађених хемицелулоза у црном лугу зависи такође и од услова претхидролизе. При продуженом загревању на 170° у процесу претхидролизе, долази до наглог опадања садржаја неразрађених хемицелулоза у црном лугу. Ово је последица изражене хидролитичке деполимеризације глукуроноксиланске хемицелулозне компоненте у претхидролизованом дрвету.

(Примљено 27. маја 1977; ревидирано 5. септембра 1978)

REFERENCES

1. E. Hägglund, *Cellulosech.*, **5**, 81 (1924)
2. J. Saarnio, C. Gustafson, *Paperi Puu*, **35**, 65 (1963)
3. S. Axelsson, I. Croon, B. Enström, *Svensk Papperstid.*, **65**, 693 (1962)
4. R. Simonson, *Ibid.*, **65**, 815 (1962)
5. E. Erikson, O. Samuelson, *Ibid.*, **65**, 600 (1962)
6. J. Kenner, G. N. Richards, W. M. Corbett, *J. Chem. Soc.*, 278, 1784, 3277 (1954)
7. W. M. Corbett, J. Kenner, G. N. Richards, *Ibid.*, 657 (1953)
8. R. L. Whistler, J. N. Be Miller, *Advan Carbohydrate Chem.*, **13**, 289 (1958)
9. Yu. N. Nepenin, T. V. Nazarenko, S. M. Kirova, R. J. Zorina, *Bumazh. Prom.*, **7**, 8 (1971)
10. D. S. Most, *Tappi*, **40**, 705 (1957)
11. N. Hartler, A. Lund, *Svensk Papperstid.*, **65**, 951 (1962)
12. H. E. Obermanns, *Papper Trade J.*, **7**, 103 (1936)
13. W. Matthes, *Faserforsch. Textiltech.*, **6**, 389 (1955)
14. S. Yllner, B. Enström, *Svensk Papperstid.*, **59**, 229 (1956)
15. E. Wise, M. Murphy, A. A. D'Addiece, *Paper Trade J.*, **2**, 210 (1946)
16. S. Smiljanski, S. Stanković, *Cellul. Chem. Technol.*, **8**, 283 (1974)
17. Tappi Standard: T9 m 54
18. Sheikh Saif-ur-Rahman, C. R. Krishnamurti, W. D. Kitts, *J. Chromatog.*, **38**, 400 (1968)
19. G. Pastuska, *Z. Anal. Chem.*, **179**, 427 (1961)
20. J. F. Seaman, *Tappi*, **37**, 336 (1954)
21. D. Henley, *Arkiv Kemi*, **20**, 327 (1961)
22. H. Nadziakiewicz, *Polymery*, **7**, 131 (1962)
23. M. L. Nelson, E. F. Schultz, *Textile Res. J.*, **33**, 515 (1963)
24. W. M. Corbett, J. Kenner, G. N. Richards, *J. Chem. Soc.*, 57 (1953)
25. R. L. Whistler, J. N. Be Miller, *Advan Carbohydrate Chem.*, **13**, 289 (1958)
26. H. I. Bolker, N. G. Somerville, *Pulp Paper Mag. Can.*, **64**, 187 (1963)
27. R. H. Durie, B. M. Lynch, S. Sternhell, *Australian J. Chem.*, **13**, 156 (1960)
28. G. O. Aspinall, R. J. Strurgeon, *J. Chem. Soc.*, 3367 (1965)
29. J. A. Hanson, *Svensk Papperstid.*, **67**, 49 (1970)
30. G. Jayme, M. E. Rohmann, *Papier*, **19**, 719 (1965)
31. R. Aurell, K. Karlsson, *Svensk Papperstid.*, **5**, 167 (1964)
32. S. Smiljanski, S. Stanković, *Hem. ind.*, **7**, 365 (1976)
33. J. K. Hamilton, N. S. Thomson, *Pulp Paper Mag. Can.*, **61**, 263 (1960)
34. I. Croon, B. Enström, *Tappi*, **12**, 870 (1961)
35. T. E. Timell, *Wood Sci. Technol.*, **1**, 45 (1967)
36. R. H. Marshessault, T. E. Timell, *J. Phys. Chem.*, **64**, 704 (1960)

КИНЕТИКА ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ ТАЛОЖЕЊА И РАСТВОРАЊА
ЛИТИЈУМА У РАСТВОРИМА ЛИТИЈУМ-ПЕРХЛОРАТА
У ПРОПИЛЕН-КАРБОНАТУ

ОЛИВЕРА Ж. ПАВЛОВИЋ

*Институт за хемију, технологију и металургију, Центар за хемијске изворе струје,
Байрачки пут 23, 11080 Земун Пољ*

и

МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 18. јануара 1978)

Испитивана је кинетика таложења и растварања литијума из раствора литијум-перхлората (0,16—1,5 mol/l) у пропилен-карбонату одређивањем вредности густине струје измене из нагиба праволинијских зависности активационе потенцијалности анодног и катодног процеса на литијумској електроди, од густине струје уз примену методе импулсног прекидања константне струје. Испитивани су услови за одстрањивање површинског слоја литијумских једињења са електроде и добијања репродуктивних вредности струје измене. Одређене су средње вредности густине струје измене из већег броја мерења за растворе литијум-перхлората различитих концентрација и дата зависност густине струје измене од концентрације јона литијума из које следи вредност коефицијента преноса електродне реакције блиска 0,5.

Захваљујући веома високим вредностима специфичне енергије по маси и запремини (теоријски 12 610 Wh/kg и 6683 Wh/dm³, респективно) као и извесним другим предностима у односу на остале метале са високим вредностима специфичне енергије (други алкални метали, лаки метали II и III групе периодног система)¹, метални литијум представља веома перспективан електроактивни материјал за негативне електроде нових високо-ефективних електрохемијских извора енергије са електролитима на бази раствора литијумских соли у органским и неорганским растворима¹⁻⁷. Неки од ових електрохемијских извора енергије већ су стекли практичну примену², а низ других налазе се у процесу истраживања и развоја.

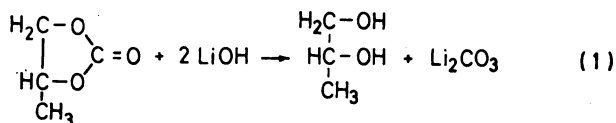
Без обзира на пораст значаја литијума у области електрохемијских извора енергије и важност коју за ову област има познавање параметара кинетике и механизма електродних процеса, подаци о кинетици електрохемијског таложења и растварања литијума у неводеним растворима електролита почели су се прикупљати на систематски и адекватан начин тек у последњих неколико година. Разлог извесном заостатку истраживања на овом подручју треба вероватно тражити у чињеници што се и иначе сложене методе и експериментална техника кинетике електродних процеса, које диктира потреба за испитивањем у условима високе чистоће, још више компликују при раду са литијумском електродом. Контакт електроде са атмосфером или раствором

електролита који садржи реактивне примесе чак и у незнатним концентрацијама (10—50 ppm) доводи до драстичних промена параметара кинетике електродне реакције. Стога је неопходно ригорозно пречишћавање електролита и растварача као и рад у херметички затвореним коморама у атмосфери аргона пречишћеног од влаге и других примеса.

До сада је највише података о кинетици електрохемијског таложења и растварања литијума у неводеним растворима прикупљено за растворе неких литијумских соли у органском растварачу пропилен-карбонату (у даљем тексту РС). Овај апротонски поларни растварач ($\epsilon_{\text{I}}=65$)⁴ из групе цикличних естара добро раствара литијумске соли, хемијски је постојан, има широку област стабилности течног агрегатног стања ($t_{\text{b}}=242^{\circ}$ и $t_{\text{f}}=-48,8^{\circ}$)⁸ и широку област потенцијала у којој се електрохемијски не разлаже ($-3,7$ до $+2,7$ V према $\text{Ag} | 10^{-2} \text{M Ag}^+$, РС електроде на Pt)⁹, слабо је испарљив и нетоксичан и, што је најважније, у највећој мери је компатибилан са литијумом. Захваљујући оваквим особинама РС је стекао широку примену како у истраживањима литијумске електроде, тако и код практичних остварења нових електрохемијских извора струје⁴.

Прва мерења¹⁰ густине струје измене литијумске електроде за 1 M LiClO_4 (на 28°) дала су вредност $2,75 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, док су се предвиђања заснована на неким теоретским разматрањима⁵ кретала око $2,4 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ за ове услове. Мада су се прва мерења показала погрешним, ни доцнија одређивања вредности струје измене за растворе LiClO_4 у РС нису дала резултате блиске предвиђањима¹¹⁻¹⁴. Типичне вредности за 1 M LiClO_4 у РС на $23-30^{\circ}$ крећу се око $1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ под одређеним условима мерења¹¹⁻¹⁴.

Један од основних разлога смањене активности литијумске електроде и извесних разлика у вредностима густине струје измене, добијених од различитих аутора, приписује се формирању површинског слоја једињења литијума са реактивним примесима из раствора електролита^{1,3-5,10-15}. У прво време сматрало се да је овај слој LiOH настао реакцијом литијума са траговима воде у електролиту^{12,16,17}, али је затим доказано¹⁸ да површински слој може да буде и Li_2CO_3 или његова смеша са LiOH . Литијум-карбонат настаје тако што је претходно створени површински слој LiOH као база способан да разграђује РС¹⁹:



Површински слој наведених литијумских једињења због јонског типа кристалне структуре има изолаторске особине и само захваљујући његовој порозности не блокира потпуно электроду⁴. Прорачуни⁴⁻⁵ и мерења¹¹ су показали да се овакви површински слојеви формирају за веома кратко време и при веома малим концентрацијама воде у електролиту, тако да је практично немогуће одредити струју измене за чисту површину литијумске електроде изузев екстраполацијом резултата мерења непосредно по уграђивању електроде у раствор на нулто време (ова вредност износи око $1 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ за 0,275 M LiClO_4 у РС¹¹). Према томе, густина струје измене за литијумску электроду чисте површине и нема неки практични смисао.

Даља испитивања су показала^{12,15,20} да се површински слој на литијумској електроди при анодној поларизацији довољно високим густинама анодне струје у великој мери распада и електрода „активира“, што се манифестује повећањем вредности густина струје измене. Вредности густина струје измене на овако активираним електродама имају практичан значај, јер у примени литијума као негативне електроде електрохемијских извора енергије, код укључења извора на пражњење долази до анодне поларизације литијумске електроде. Према томе, у практичним условима литијумска електрода ради као претходно активирана електрода, па на одговарајући начин измерене вредности густине струје представљају реално мерило њене ефикасности.

Мерења на електродама активираним анодним поларизацијом¹³ дају вредности густине струје измене за 1M LiClO₄ у PC око $1,7 \cdot 10^{-3}$ A/cm² (23°). У одређивањима вредности густине струје измене за активiranу литијумску электроду у растворима LiClO₄ у диметилсулфиту²⁰ нађене су знатно веће вредности него у PC ($9,7 \cdot 10^{-3}$ A/cm² за 0,5M LiClO₄ у DMSO₃²⁰ у поређењу са $1,22 \cdot 10^{-3}$ A/cm² за 0,5M LiClO₄ у PC¹³). Сугерисано је да се сличне вредности могу добити и за растворе LiClO₄ у PC и да је у измереним вредностима¹³ садржано одступање услед неповољног узајамног положаја радне и референтне електроде. Када се изврши корекција^{20,21} добија се вредност блиска вредности у DMSO₃ ($7 \cdot 10^{-3}$ уместо $1,22 \cdot 10^{-3}$ за 0,5M LiClO₄ у PC). Међутим, новија мерења¹⁴ нису потврдила оправданост изнетог гледишта²⁰, јер су добивени резултати били блиски добивеним у ранијим радовима^{12,13}. Веће вредности густина струје измене активираних литијумских електрода за растворе LiClO₄ у DMSO₃ објашњавају се различитим особинама растварача^{14,15}.

На основу изложеног материјала, очигледно је да је остало неразјашњено питање да ли се погодним активирањем литијумске електроде уз адекватно решење проблема повезаних са униформном расподелом густине струје и одређивањем омске и концентрационе поларизације^{20,12}, могу постићи веће густине струје измене за растворе LiClO₄ у PC од оних саопштених у литератури.

Циљ овога рада је да допринесе разјашњењу тога питања значајног за разматрање о евентуалним битним разликама кинетике литијумске електроде у различитим растворима.

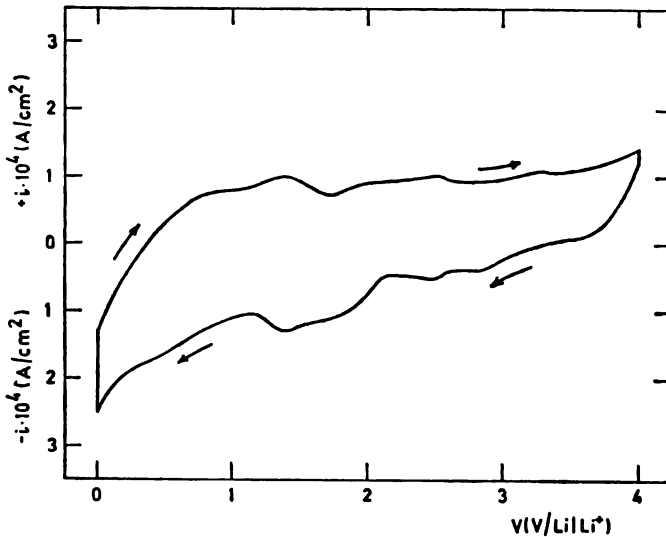
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

За припремање раствора електролита коришћени су пречишћени PC и LiClO₄. Растварач (PC, Fluka AG, purum ≥ 99%), је пречишћаван прво вишечасовном циркулацијом под натпритиском пречишћеног, сувог аргона кроз слој молекулских сита (тип 5A) у колони посебне стаклене апаратуре, а затим дестилацијом у адијабатској колони за вакуум-дестилацију са 120 теоријских подова и аутоматском регулацијом вакуума и температуре. Дестилација је вршена при вакууму од 10 mmHg и највишој температури у дестилационом балону 135°, а прикупљен је дестилат при температури у глави колоне 109—111°. При томе су прва и последња трећина укупне количине дестилата одбацивани. Остали услови дестилације били су слични као у раду²². Пречишћени растварач је чуван изнад молекулских сита (тип 5A) у затвореним стакленим посудама у херметички затвореној комори са атмосфером сувог аргона. Пречишћени растварач према резултатима Karl-Fischer титра-

ције са електрометријском детекцијом завршне тачке^{20,23-26} (вршеној на апаратури Radiometer ETS 650) садржавао је испод 20 ppm воде.

Литијум-перхлорат, (Fluka AG) безводни, квалитета р.а, сушен је у посебној стакленој апаратури под вакуумом (0—4 mmHg) на 130—150° око 24 часа, а затим у херметички затвореној епрувети чуван до употребе у комори са атмосфером сувог аргона.

Раствори LiClO_4 у РС су после припреме контролисани на садржај електроактивних примеса методом цикличне волтаметрије са Pt електродама и Li референтном електродом. Поређење са литературним подацима^{4,5,16,27} показало је да је садржај електроактивних органских примеса испод толерантних граница, а садржај воде се нешто повећао (на 20—25 ppm). Типични волтамограм раствора LiClO_4 у РС приказан је на сл. 1.



Слика 1 Figure

Типичан циклични волтамограм раствора 0,25M LiClO_4 у дестилисаном РС третираном молекулским ситима (Pt микроелектроде; Li референтна електрода; 100 mV/s).

Typical cyclic voltammogram for solution of dried 0.25M LiClO_4 in distilled PC (Pt microelectrodes; Li reference electrode; 100 mV/s).

Сви радови око припреме раствора као и сама електрохемијска мерења вршена су у херметички затвореној комори у атмосфери пречишћеног аргона. Посебно конструисана комора запремине око 2 m³, пре почетка сваке серије мерења евакуисана је до око 1 mm Hg а затим је кроз њу пропуштан под натпритиском пречишћени аргон 24—48 ч. Пречишћавање аргона вршено је у систему колоне са колоидно диспергованим баком и бакарним опилицима (на око 300°), молекулским ситима (тип 13X и 4A) и најзад пропуштањем кроз колону хлађену течним азотом. Садржај влаге у атмосфери коморе по завршеном пропуштању гаса на основу анализе узорака кретао се око 20 ppm. Рутинска контрола садржаја влаге у атмосфери коморе, која је од нарочитог значаја за особине литијумске електроде¹³, вршена је на основу спољног изгледа опилика литијума држаних у комори у отвореном суду, док је контрола садржаја кисеоника вршена преко времена потребног да се прекине танка волфрамова жица усијана пропуштањем електричне струје. Помоћу система за унутрашњу циркулацију атмосфере преко затворених електричних грејача контролисаних терморегулатором у комори је одржавана константна температура од 22 ± 0,5°. Комора је била снабдевена и осталим помоћним уређајима и прибором за несметан рад.

Белија за електрохемијска испитивања, капацитет до 50 cm³ раствора електролита израђена је делимично од стакла са простором за супротну электроду одвојеним фритом од осталог дела, док њен основни део чини масивни поклопац од тefлона са отворима за радну и референтну электроду. Усвојена је конструкција веома слична датој у раду²⁰ код које су у великој мери елиминисана одступања мерене поларизације од стварних вредности, проузрокована неравномерном расподелом густине струје^{20,21}. Ова конструкција је нарочито погодна за мерења импулсним методама у области малих поларизација радне електроде. Радна, супротна и референтна електрода биле су од литијума. Референтна и супротна електрода биле су од литијумске жице (чистоће 99,9% и пречника око 2,5 mm), а пре мерења су одмашћене у хексану, чишћене брусним папиром, поново одмашћене и испране са РС и испитиваним раствором електролита. Радна електрода припремана је из пажљиво одмашћених комадића литијума (99,98%) из којих су исечане плочице. Ове су набијане у стаклену цевчицу дебelih зидова, тако да се формира компактан стуб метала који чврсто налаже уз унутрашње зидове цеви, а излази мало изван доњег краја цеви. Овај доњи део стуба литијума је затим равно одсечен хирушким ножем и поравнат притискањем о полирани никлени лим, тако да се добијала равна, светла, метална површина кружног облика, површине око 0,2 cm². Контакт је остварен преко дебеле бакарне жице на чијем је врху била урезана лоза тако да се жица могла дубоко утиснути у горњи део стуба литијума.

За електрохемијска мерења одабрана је као основна метода, позната метода импулсног прекидања (у периоду реда μ s) константне струје^{13,15,20,22}. Ова метода када се ради о мерењима поларизације литијумске електроде има одређене предности над осталим методама. Прво, ова метода омогућује одређивање омске пренапетности у самом акту мерења укупне пренапетости (из почетног скока пренапетости на кривој пренапетост-време која се региструје помоћу осцилоскопа). Пошто омска пренапетост представља велики део укупне пренапетости (због постојања површинског слоја и релативно мале специфичне електричне проводности раствора — типично 10^{-2} до $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), веома је важно да се она тачно одреди у самом акту мерења. Независна одређивања омске пренапетости нису поуздана, јер се не може са сигурношћу тврдити да су особине површине електроде за два независна мерења идентичне због могућих разлика у особинама и дебљини површинског слоја литијумских једињења. Друго, одабрана метода омогућује директно читавање активационе пренапетости (екстраполацијом праволинијског дела промене пренапетости са временом на нулу временске скале на екрану осцилоскопа) и, најзад, пре акта самог мерења радна електрода је под струјом што значи да је претходно активирана.

Мерења су вршена помоћу потенциостата-галваностата (PAR M173/M176) у функцији галваностата. Овај инструмент располаже могућношћу прекида константне струје (за око 1 μ s) помоћу моменталног прекидача. Сигнал који одговара промени потенцијалне разлике радне и референтне електроде регистрован је помоћу осцилоскопа (Tektronix M5103N/D11 са модуларним јединицама 5A13N, 5A18N и 5B10N). Истовремено је помоћу осцилоскопа регистрована струја као напонски сигнал из модуларне јединице потенциостата-галваностата (M 176 која представља I/V конвертор). Потенцијална разлика између радне и референтне електроде контролисана је помоћу дигиталног електрометра (Keithley M 616. У повременим контролним мерењима методом цикличне волтаметрије коришћен је потенциостат-галваностат у функцији потенциостата комбинован са генератором програмирањог променљивог напона (PAR M175) и X-Y писачем (Hewlett-Packard M 7044A).

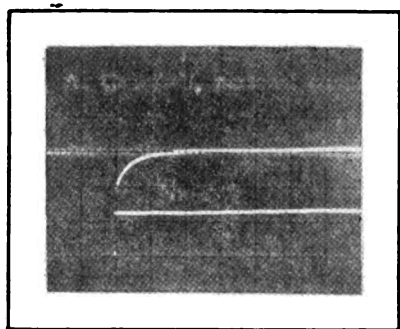
Основна електрохемијска мерења састојала су се у одређивању зависности активационе пренапетости од густине струје у линеарној области (за активационе пренапетости до 10 mV). Одређивање активационе пренапетости вршено је екстраполацијом праволинијског дела криве укупна пренапетост — време, регистроване на екрану осцилоскопа (у области 0,05—10 ms), на нулу временске скале и одузимањем од добијене вредности омске пренапетости (дате почетним скоком пренапетости на нулу временске скале при искључењу струје). Типична галваностатска крива искључења дата је на сл. 2, са које се може уочити однос омске и активационе пренапетости (омска износи око 80% вредности активационе пренапетости).

Из добијених зависности активационе пренапетости, η , од густине струје, i , израчунавана је затим густина струје измене, i_0 , по познатој формули

$$i_0 = (RT/F) di/d\eta \quad (2)$$

за електродну реакцију преноса једног електрона. Густине струје измене одређиване су на овај начин за пет серија раствора LiClO₄ у РС чије су концентрације 0,16, 0,25, 0,50,

1,0 и 1,5 mol/l. За сваку серију раствора одређене концентрације вршено је више одређивања вредности i_0 као из анодних тако и из катодних η - i линија. Из добијених вредности i_0 израчунате су средње вредности посебно за анодна и за катодна мерења које су коришћене за одређивање коефицијента преноса α .



Слика 2 Figure

Типична зависност пренапетост-време добијена методом импулсног прекидања константне струје (0,25 M LiClO₄ у РС; $i_a = 2,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm²; $\eta_{t=0} = 10$ mV; $\eta_{\Omega} = 8$ mV).

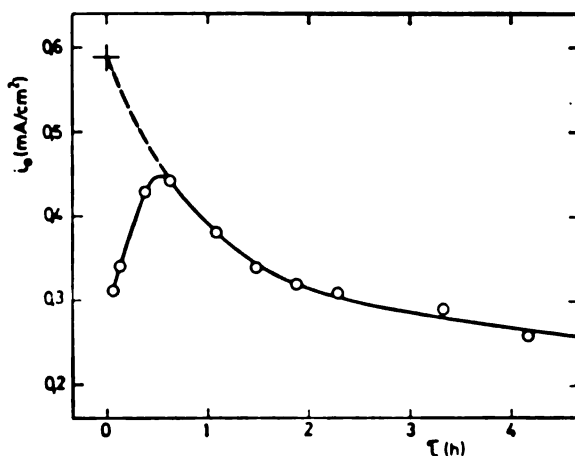
Typical overpotential-time dependence obtained with current interrupter technique (0.25 M LiClO₄ in PC; $i_a = 2.5 \times 10^{-4}$ A/cm²; $\eta_{t=0} = 10$ mV; $\eta_{\Omega} = 8$ mV).

На основу резултата прелиминарних експеримената, усвојен је третман радне електроде пулсом константне анодне струје од 20 mA/cm² у трајању 10 s пре сваког одређивања η - i линије као и начин одређивања линија код кога се увек полазило од већих вредности густине струје ка мањим. При оваквом третману електроде разлика потенцијала између радне и референтне електроде при нули укупне струје износила је на почетку мерења највише до 1 mV, а узастопне поларизације радне електроде током мерења нису доводиле до повећања ове разлике.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У прелиминарним одређивањима услова активирања литијумских електрода систематски је испитиван утицај величине и времена трајања пулса константне анодне струје којим се радна електрода третира пре мерења. На сл. 3 приказане су типичне вредности густина струје измене за неактивiranу литијумску электроду која је пре мерења била у контакту са раствором 1 час, а затим су на њој у одређеним временским интервалима вршена мерења анодних η - i линија. Разлике апсциса тачака на кривој одговарају временском интервалу између завршетка два узастопна мерења (мерења једне η - i линије трајала су око 10 минута), а у периоду између узастопних мерења радна електрода је остajала без струје у контакту са раствором. Почетни пораст густина струје измене може се протумачити постепеним активирањем електроде услед узастопних третирања електроде анодном струјом при снимању η - i линија у краћим временским размацима. Међутим, како временски размак између мерења расте и продужава се контакт електроде са раствором, ефекат активирања у току самог мерења опада, што очигледно демонстрира потребу претходног активирања електроде пулсевима анодне струје. Екстраполација опадајућег криволинијског дела приказане криве на нулу временске скале даје вредност струје измене око два пута већу од почетне вредности за неактивiranу электроду. Интересантно је да се приближно исти однос постиже између густина струје измене за электроду активiranу релативно великим

пулсем струје ($15\text{--}20\text{ mA/cm}^2$, 10 s) и неактивирани електроду, што је илустровано на сл. 4. На дијаграму су приказане анодне η - i зависности за активирани (20 mA/cm^2 , 10 s) и неактивирани електроду у $0,25\text{ M LiClO}_4$ у РС. Однос густине струје измене близак 2 добија се на очигледан начин поређењем

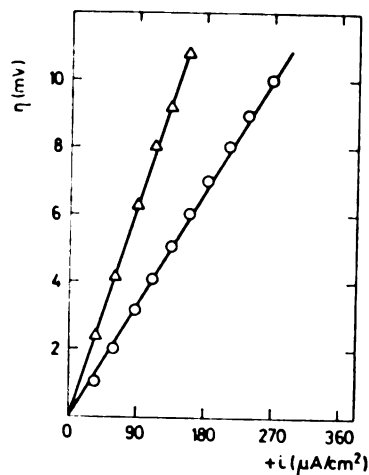


Слика 3 Figure

Зависност густине струје измене од времена контакта електроде са раствором ($0,16\text{ M LiClO}_4$).

Dependence of exchange current density on contact time of the electrode (0.16 M LiClO_4).

нагиба кривих. Већи број експеримената показао је да се и при трајању анодног пулса од 10 s репродуктивни резултати добијају са пулсевима величине $10\text{--}20$



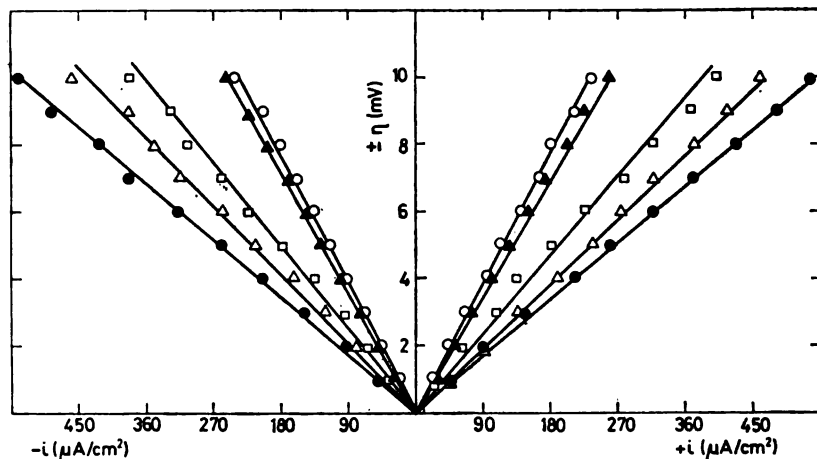
Слика 4 Figure

Типичне зависности активационе пренапетости од густине струје за активирани (O) и неактивирани електроду (Δ) ($0,25\text{ M LiClO}_4$).

Typical dependences of activation overvoltage on current density for activated (O) and nonactivated electrode (Δ) (0.25 M LiClO_4).

mA/cm^2 . Веће густине анодне струје и дуже време трајања пулса већ доводе до неправилног растварања електроде и развијања површине, док мање

густине анодне струје дају нешто ниже и не увек репродуктивне резултате. Дуже време третирања електроде са мањом анодном густином струје, на пример, са $0,1 \text{ mA/cm}^2$ у току 10 мин¹⁵, даје ниже вредности струје измене (за 20—25%) и лошију репродуктивност од третирања анодним пулсевима од 20 mA/cm^2 трајања 10 s, што је дефинитивно усвојено као поступак претходног активирања радне електроде.



Слика 5 Figure

Типичне зависности активационе пренапетости од густине струје за растворе различитих концентрација LiClO_4 .

Typical dependences of activation overvoltage on current densities for solutions of different composition.

LiClO_4 , mol/l: O—0,16 M ▲—0,25 M, □—0,5 M, ●—1,0 M, △—1,5 M.

На сл. 5 приказан је типичан скуп анодних и катодних η - i зависности за активiranу литијумску электроду у растворима LiClO_4 различитих концентрација. Из нагиба добијених правих изражавају се анодна и катодна густина струје измене према релацији (2). Ове вредности су се међусобно веома добро слагале (највећа одступања у појединачним мерењима износила су око 10%). На основу већег броја оваквих мерења одређене су средње вредности густине струје измене из анодних и катодних мерења, као и заједничка средња вредност, што је приказано у табл. I. Користећи средње вредности густине струје измене за анодна и катодна мерења конструисан је дијаграм зависности логаритма густине струје измене од концентрације јона литијума, приказан на сл. 6. Уочава се систематско одступање од праволинијске зависности при највећој вредности концентрације јона литијума. Узрок овог одступања није за сада јасан. Постоји могућност да су са електролитом унете у раствор реактивне примесе па се њихов утицај испољава при већим концентрацијама LiClO_4 . Пошто су слична одступања нађена и у другим радовима¹² може се дати и алтернативно објашњење засновано на евентуалној асоцијацији јона у растворима веће концентрације. Како је дијаграм на сл. 6 конструисан са вредностима укупне (стехиометријске) концентрације јона литијума, смањење активне концентрације довело би до одступања од пра-

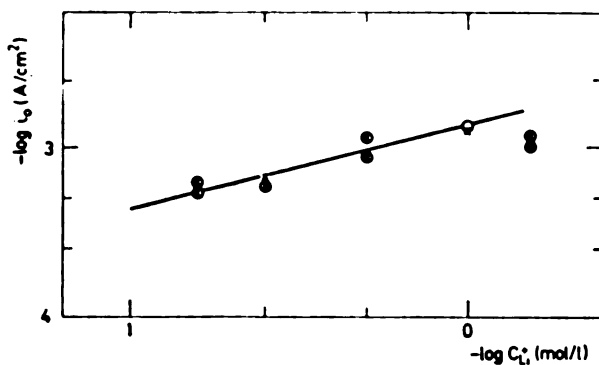
ТАБЛИЦА I TABLE

Средње вредности густина струје измене за литијумску електроду (LiClO_4 у РС, 22°)Average values of exchange current densities for lithium electrode (LiClO_4 in PC, 22°C)

C_{LiClO_4} (mol/l)	$i_{0,a} \cdot 10^4$ (A/cm ²)	$i_{0,k} \cdot 10^4$ (A/cm ²)	$i_0 \cdot 10^4$ (A/cm ²)
0,16	6,1 ± 0,5	5,8 ± 0,7	5,9 ± 1,2
0,25	6,4 ± 0,8	5,8 ± 0,8	6,1 ± 1,6
0,5	10,1 ± 0,6	10,1 ± 0,8	10,1 ± 1,4
1,0	13,5 ± 0,7	13,5 ± 1,6	13,5 ± 2,3
1,5	11,7 ± 1,1	11,7 ± 1,5	11,7 ± 2,6

$i_{0,a}$ и $i_{0,k}$ — Средње густине струје измене из анодних и катодних мерења — Average exchange current densities from anodic and cathodic measurements

волинијске зависности на слици као што је и нађено. Међутим, због недостатка података овакво објашњење је за сада проблематично. Са сл. 6 се види да се за средње вредности густина струје измене из анодних и катодних мерења



Слика 6 Figure

Зависност средњих анодних (O) и катодних (x) густина струје измене од концентрације јона литијума.

Dependence of average anodic (O) and cathodic (x) exchange current densities on concentration of lithium ions.

може повући заједничка права са нагибом блиским 0,5 не узимајући у обзир тачку за $C_{\text{Li}^+} = 1,5 \text{ mol/l}$, што значи да су анодни и катодни коефицијент преноса приближно једнаки, а коефицијент преноса електродне реакције, α , близак вредности 0,5 (тачна вредност је $0,52 \pm 0,04$) на основу релације

$$i_0 = k_a^{1-\alpha} k_c^\alpha C_{\text{Li}^+}^\alpha \quad (3)$$

У табл. II упоређени су резултати за вредности параметара кинетике литијумске електроде са вредностима нађеним у претходним радовима¹²⁻¹⁴. Густине струје измене дате су за 1 M растворе LiClO_4 у РС, а пошто се односе на раз-

личите температуре било је потребно прерачунати их ради поређења на 25° при чему су коришћене релације $\log i_0 - 1/T$ дате у раду¹².

Поређењем вредности из табл. II види се да су вредности добијене у овом раду блиске вредностима датим у раду¹³ и знатно више него у радовима^{12,14}. Оваква ситуација је вероватно последица сличних начина активирања

ТАБЛИЦА II TABLE

Поређење параметара кинетике литијумске електроде (1 mol/l LiClO₄ у PC)

Comparison of the parameters for the lithium electrode kinetics (1 mol/l LiClO₄ in PC)

Параметар Parameter	Оригинална вредност Original value	Вредност на 25° Value at 25°C	Литература Ref.
$i_0 \cdot 10^4$ A/cm ²	9,5 (28°C)	8,0	12
	17,6 ± 1 (23°C)	18,7	13
	8,7 (28°C)	7,6	14
	13,5 ± 1,2 (22°C)	15,1	Овај рад this work
α	0,35 (28°C)	—	12
	0,55 ± 0,02 (23°C)	—	13
	—	—	14
	0,52 ± 0,04 (22°C)	—	Овај рад this work

електроде у раду¹³ и овом раду. Наиме, у раду¹⁵ су одређивања вршена у области већих поларизација радне електроде и највеће вредности густине струје измене добијене су мерењима од већих струја (око 15 mA/cm²) ка мањим, тако да се радна електрода може сматрати активираним на сличан начин, као у овом раду. У радовима^{13,14} мерења су вршена у области малих поларизација радне електроде и без претходног активирања.

Очекивања да се могу постићи знатно веће густине струје измене за растворе LiClO₄ у PC²⁰ него што су саопштене у литератури¹²⁻¹⁴ нису потврдили ни резултати овог рада и поред тога што је дефинисан начин активирања електроде и елиминисана одступања услед неуниформне расподеле густине струје^{20,21}. Према томе, изгледа оправдано да се одређене знатно веће вредности густине струје измене за растворе LiClO₄ у диметилсулфиту²⁰ припишу утицају растварача на кинетику електродне реакције^{14,15}.

SUMMARY

KINETICS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND DISSOLUTION OF LITHIUM IN SOLUTIONS OF LITHIUM PERCHLORATE IN PROPYLENE CARBONATE

OLIVERA Z. PAVLOVIĆ

Centre of Chemical Power Sources, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Batajnički put 23, YU-11080 Zemun Polje

and

MILAN V. VOJNOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

Kinetics of the lithium electrode has been investigated in solutions of lithium perchlorate (0.16—1.5 mol/l) in propylene carbonate using current interrupter technique. Exchange current densities have been determined from slopes of the anodic and cathodic linear activation over-voltage-current density relationships. Different methods of pretreatment of the electrode have been examined, and the conditions necessary to obtain reproducible values of exchange current density established. The average values of exchange current density for solutions of lithium perchlorate of different concentrations have been determined and the dependence of the average values of exchange current density on concentration of lithium ions has been given. The value of transfer coefficient close to 0.5 has been obtained from the slope of this dependence.

(Received 18 January 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. O. Besenhard, G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 1 (1976)
2. G. Eichinger, J. O. Besenhard, *Ibid.*, **72**, 1 (1976)
3. С. И. Жданов, Ю. М. Паваров у „*Электрохимия*“, т. 9, Итоги науки и техники, Москва 1974, стр. 46—153
4. R. Jasinski, in „*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*“, Vol. 8., P. Delahay, C. W. Tobias, Eds., J. Wiley, New York 1971, pp. 254—335
5. R. Jasinski, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 1079 (1971)
6. F. Conti, G. Pistoia, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21**, 77 (1971)
7. K. J. Euler, K. V. Kordesch, *Chem. Lab. Bert.*, 491 (1974)
8. A. K. Covington, T. Dickinson, „*Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*“, Plenum Press, London — New York 1973, p. 5
9. J. Courtot-Coupez, L'Her, *Bull. Soc. Chim. France*, 1631 (1970)
10. B. Burrows, R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 365 (1968)
11. J. N. Butler, D. R. Cogley, J. C. Synott, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4026 (1969)
12. S. G. Meibuhr, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 56 (1970)
13. R. F. Scarr, *Ibid.*, **117**, 295 (1970)
14. Т. В. Кузнецова, И. А. Кедринский, Е. Г. Иванов, Г. П. Потапова, *Электрохимия*, **12**, 1453 (1976)
15. J. Jorne, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 994 (1974)
16. B. Burrows, S. Kirkland, *Ibid.*, **115**, 1164 (1968)
17. A. N. Dey, *Ibid.*, **114**, 923 (1967)
18. A. N. Dey, B. P. Sullivan, *Ibid.*, **117**, 222 (1970)
19. A. N. Scendi, W. N. Lee, *J. Chem. Soc. B.*, 1 (1966)
20. W. H. Tiedemann, D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1624 (1973)
21. W. H. Tiedemann, T. Newman, D. N. Bennion, *Ibid.*, **120**, 256 (1973)
22. R. Jasinski, S. Kirkland, *Anal. Chem.*, **39**, 1663 (1967)
23. M. R. Lindbeck, H. Freund, *Ibid.*, **37**, 1647 (1965)

24. N. P. Yao, E. D'Orsay, D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 999 (1968)
25. E. E. Archer, H. W. Jeater, *Analyst*, **90**, 351 (1965)
26. A. S. Meyer, C. M. Boyd, *Anal. Chem.*, **31**, 215 (1959)
27. B. Burrows, R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 365 (1968)
28. K. Kordesch, A. Marco, *Ibid.*, **107**, 480 (1960)
29. G. W. Jackson, G. E. Blomgren, *Ibid.*, **116**, 1483 (1969).

CARBAMATES OF THE LOWER ALIPHATIC AMINES IN APROTIC SOLVENTS. I. VIBRATIONAL SPECTRA*

UBAVKA B. MIOČ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

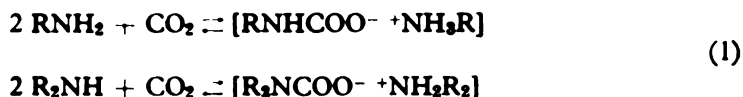
Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

(Received 26 June 1978)

Infrared and Raman spectra of carbamates of fifteen lower aliphatic amines were analysed. Assignment of recorded bands was done by comparison with other related compounds and from the spectra of deuterated carbamates. It was confirmed that the basic structure in both dissolved and solid states is a zwitterion. Its formation is preceded by formation of a molecular complex of the amine and alkyl-carbamic acid. Next to the formation of ion pairs, more complex species are also proposed to exist in an equilibrium.

The subject of the present investigation were the products formed in the reaction between aliphatic amines and carbon dioxide, which are considered as salts of the unstable carbamic acid, H_2NCOOH . These compounds are known as carbamates (or carbaminates).

The behaviour of various carbamates in aqueous solutions was first investigated by Faurholt *et al.*¹⁻³ who proposed the following reaction schemes



for primary and secondary amines respectively. Properties of carbamates in aqueous solutions were also investigated by Caplow⁴ using ^{14}C -labelled carbon dioxide.

The interest for this group of compounds was revived after the finding that isotope exchange between carbamates dissolved in non-aqueous solvents and gaseous carbon dioxide shows quite favourable separation factors⁵⁻⁷. The experimentally found separation factors for ^{13}C depend considerably on type of amine employed, as well as on the used solvents. The temperature dependence of the separation factors is unexpected, i.e. they decrease at low temperatures^{5,6}.

A theoretical calculation of the separation factors has to our knowledge not been done because of lacking vibrational frequencies of the exchanging species, which are not known. An investigation of the vibrational spectra, infrared and Raman, of carbamates in non-aqueous solvents seemed therefore worthwhile.

* Reported in part at the XVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale, Grenoble 1975, Proceedings, Vol. 3, p. 727. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of S. R. of Serbia, Belgrade.

EXPERIMENTAL

Amines used were products of E. Merck, Darmstadt, of a *p.a.* purity. A list of the fifteen amines used in the present investigation may be found in Abbreviations at the end of the paper. The liquid ones were kept over KOH and prior of using were distilled in an inert atmosphere. The more volatile ones were distilled in vacuo and dried with potassium carbonate.

Solid carbamate samples were produced by a direct contact of the amine and carbon dioxide. Infrared spectra were recorded either as a film on KBr plates or as a suspension in paraffin or fluorocarbon oils. Carbamate solutions were made by dissolving the amine and introducing of carbon dioxide into the vessel up to a controlled pressure (usually 650 mmHg) with stirring of the solution. The most frequently used solvents in i.r. spectroscopy, carbon tetrachloride and carbon disulphide could not be used for the purpose. Carbamates show a too low solubility in the former, while amines react with the latter. A satisfactory solubility was found with dichloromethane, *n*-hexane and acetonitrile. The used solvents were also Merck products and were kept over zeolite 3A.

Some of the amines (methyl, ethyl, dimethyl and diethyl) were N-deuterated up to 70 per cent by a repeated exchange with heavy water and the corresponding carbamates obtained in the above described way. All the operations were performed in a closed system.

The i.r. spectra were recorded with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer. Raman spectra were obtained by use an argon-ion laser employing the 514.5 nm line. A Spex 1401 double monochromator fitted with a thermoelectrically cooled photomultiplier was used.

ANALYSIS OF SPECTRA

Vibrational spectra of alkylammonium salts of carbamic acid have to our knowledge not been analysed neither in solid nor dissolved states.

Compared to the spectra of pure amines, the carbamate spectra show a multitude of new characteristic bands as seen in the scheme in Fig. 1 and examples of actual spectra in Figs. 2 to 4. Irrespective of the synthesized carbamate type, in the i.r. spectra no bands could be identified belonging either to free amine or carbon dioxide, except in cases when dissociation was deliberately induced (as it will be described in one of next papers).

In analysing the carbamate spectra, the basic assumption was (neglecting at the moment the complexity of the systems) the existence of a zwitterion. The anionic part, RNHCOO^- (or R_2NCOO^- for secondary amines) is being called the carbamate ion, while the cationic part, $^+\text{NH}_3\text{R}$ (or $^+\text{NH}_2\text{R}_2$) is the alkylammonium ion. If the alkyl radicals R are considered as point masses and their influence on the band frequencies are neglected, the spectrum may be described by bands characteristic of R-NH , R-N-C , $-\text{COO}^-$, $^+\text{NH}_3$ and $^+\text{NH}_2$ groups. The identification of bands characteristic for these radicals was done by analogy with known spectra of carboxylic acids⁸⁻¹¹, particularly of amino acids¹²⁻¹⁵, amine hydrohalides¹⁶⁻¹⁹, carbamates of diamines²⁰ and of ammonium carbamate^{21,22}.

New bands in the spectra of *primary* amines appear in the following regions. At about 3300 cm^{-1} a strong band, a number of bands in the 2800 to 2000 cm^{-1} region, strong bands between 1700 and 1300 cm^{-1} , as well as somewhat weaker bands below 1000 cm^{-1} as can be seen in Figs. 1 and 2 and Table I.

Two bands most probably due to the carboxylic group are by analogy with other compounds of this type⁸⁻¹⁵ readily identified in the 1750 to 1600 cm^{-1} and

1400 to 1300 cm^{-1} regions, corresponding to asymmetric and symmetric stretching vibrations respectively. The band in the former region is split into at least three

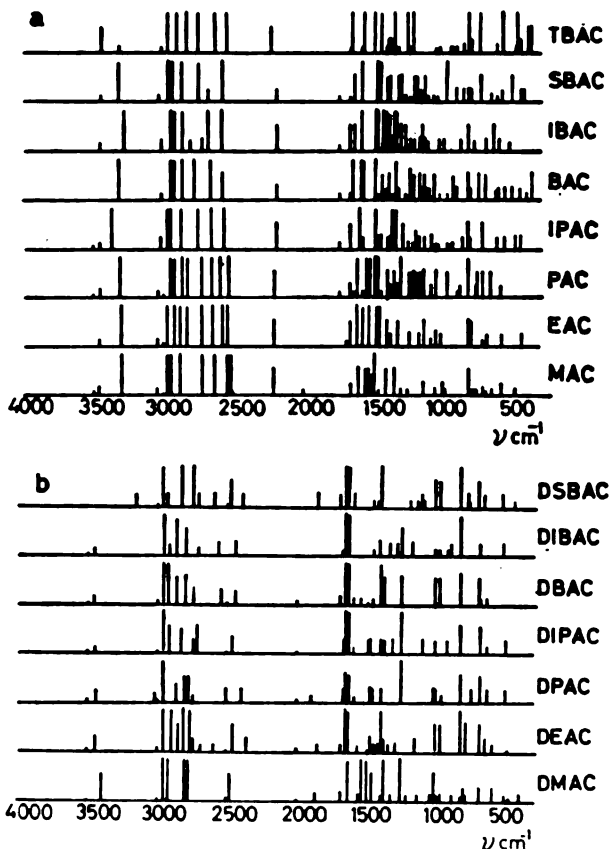


Fig. 1. Schematic presentation of the carbamate spectra. a) Carbamates of primary amines; b) Carbamates of secondary amines. For the meaning of used abbreviations see the list at the end of paper

sub-bands, which is explained by a rather strong interaction between the carbamate and alkylammonium ions, i.e. by hydrogen bonding of various strengths. This is the cause of the existence of COO^- groups of differing polarities and symmetries. Such a splitting may be for example seen in solution spectra as shown in Fig. 4. The band at about 1680 cm^{-1} was assigned as the stretching vibration of the $\text{C}=\text{O}$ group from the undissociated carbamic acid hydrogen-bonded to another amine molecule, causing a shift to lower frequencies. The bands at 1650 and 1610 cm^{-1} are assigned as a resonating form of the OCO vibration from the bipolar form of the salt. The band at 1550 cm^{-1} is due to the free ion. The above bands are overlapped by bands of $^+\text{NH}_3$ (and $^+\text{NH}_2$) groups, producing quite complex situations in this part of the spectrum.

Lengthening of the alkyl radical produces an upward shift of the 1600 cm^{-1} band, e.g. from 1600 cm^{-1} for MAC* up to 1633 cm^{-1} for BAC. It could be accordingly concluded that MAC has a more expressed ionic character compared to BAC.

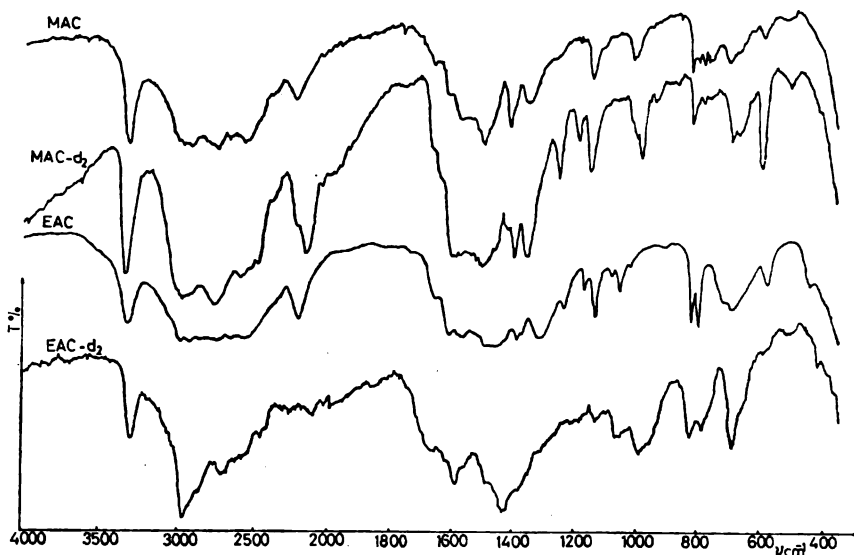


Fig. 2. Infrared spectra of some carbamates of primary amines. Solid samples

The band of the symmetric vibration of the carboxylic group in the $1450\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ range is complex also, which should be again the consequence of various species present.

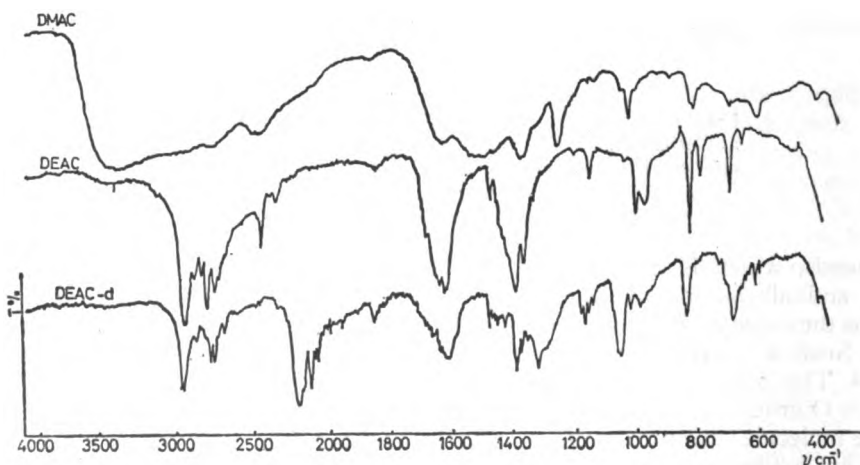


Fig. 3. Infrared spectra of some carbamates of secondary amines. Solid samples

* For the meaning of used abbreviations see the list at the end of the paper.

T A B L E I

ASSIGNMENTS OF FUNDAMENTAL VIBRATIONS OF CARBAMATES OF
PRIMARY AMINES (C-H VIBRATIONS OMITTED)

NAC	NAC- d_2	RAC	RAC- d_2	PAC	IPAC	BAC	TBAC	SBAC	TBAC	ASSIGNMENT
3460sh		3460sh		3490sh	3460vv		3490vv	3497sh	3498m	NH stretch
3295e	/2440/ \uparrow NH ₃	3300e	2490	3310e	3365e	3315e	3277e	3315m	3310vv	\uparrow NH ₃ asym stretch
2630/	1948 \uparrow NH ₃	/2645/	1999	/2650/	/2655/	/2660/	/2670/	/2675/	/2630/	\uparrow NH ₃ sym stretch
2218m		2209m		2200m	2185m	2170v	2185v	2190v	2595m	
1685sh		1685sh	1690sh							C=O asym stretch
1655v	1690v	1695m	1665m	1663v	1690m	1655sh	1655m	1655sh	1655sh	COO ⁻ asym stretch
1600m	1625sh	1610e	1625sh							
	1185m	1610e	1195v	1605e		1633m	1623m	1623m	1645e	COO ⁻ asym stretch
	\uparrow NH ₃ asym		\uparrow NH ₃ asym							
	1580e		1590e		1587e	1575e	1577e	1570e	1573sh	NH ₃ asym bend
1565m	1565sh	1563e	1560sh	1560sh	1560v	1563e			1555e	\uparrow NH ₃ sym bend
	1525e									
1498e	1470e		1480e	1480e	1475e	1477e	1465e	1480e	1480e	C=O sym
1455sh	1490e	1435e	1435e	1435sh	1440v	1427e	1440v	1435m		stretch
1405m	1387m	1392m		1388m	1373v	1382m	1395e	1380m	1385v	
							1377e	1367		
1345e	1345e		1343m	1377e	1330e	1338e			1335e	COO ⁻ sym stretch
			1320v			1330e				
1300sh		1315m	1320m			1305v	1313v	1307m	1310vv	
				1292e	1280m		1292m	1292m		
1137m	897vv \uparrow NH ₃	1135m		1135m	1125v	1135m	1145m			NH ₃ ⁺ rock
1095sh	1090vv	1052v	1055v	1045m	1027vv	1053m		1077vv		C-H stretch
							1022v	1032vv	1038vv	
1005v	1005sh	1017vv				1013vv	983v		1012vv	C-H ⁺ stretch
990sh	990sh									
	972m		985m							
	990sh		955sh	977m	965sh	957vv		968e	940vv	
					930vv	932m			920vv	
813m	813m	817m	817m	813e	815m	817m	813m	810m	809 e	OOO rock
715sh		717vv		713m	713m	732m		718m	728e	
690vv	685m	685v	695e			685m	683v			OOO wag
655vv				655e				645sh		
580v	583m	573v	580v	582v	605v	592v				
		437v			437v	443v	420vv	437v	432v	OOO bend NH ₃ ⁺ tors

e-strong; m-medium; v-weak; vv-very weak; sh-shoulder

The triatomic OCO group should have three bending vibrations with bands below 900 cm^{-1} . These are the rocking vibration at 820 cm^{-1} , the wagging vibration at 720 cm^{-1} , and the scissoring vibration at 665 cm^{-1} . These bands can be found in all the spectra of carbamates of primary amines. The most intense one at 820 cm^{-1} is suitable for identification of these compounds.

The CN stretching vibration belongs to the skeletal vibrations of the carbamate molecule. It is namely known^{27,28} that the $-\text{NCOO}$ group vibrates like a ZXY_2 molecule of the C_{2v} symmetry class, showing a stretching vibration band at about 1050 cm^{-1} of a small intensity.

Identification of the NH stretching vibration is difficult because of the overlap by the strong band of the $^+\text{NH}_3$ asymmetric vibration. From the analysis of the spectra of deuterated carbamates it was concluded that the shoulder at 3460 cm^{-1} should be ascribed to the NH stretch.

The $^+\text{NH}_3$ group has a structure of a flattened pyramid, belonging to the C_{2v} symmetry class¹⁷. However, these vibrations are usually not free¹²⁻¹⁵ and are identified as vibrations of the $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ group in the 2900 to 2500 cm^{-1} range.

Among a number of strong bands due to hydrogen bonding in the latter region, in the carbamate spectra the 2200 cm^{-1} band is most prominent. It was assigned as a combination of the degenerate bending and torsional frequencies of the $^+\text{NH}_3$ group. This band shifts to lower frequencies when going from MAC to EAC, PAC and BAC (2210 , 2205 , 2200 and 2170 cm^{-1} respectively). Since its intensity depends on the strength of the hydrogen bond, it may be concluded that it weakens in the above sequence.

At 3300 cm^{-1} the asymmetric stretching of $^+\text{NH}_3$ produces a strong and well defined band which may be utilized for identification purposes. In partially deuterated samples this band weakens, reappearing at 2240 cm^{-1} (MAC- d_2) or 2450 cm^{-1} (EAC- d_2)^{23,24}. This group has two bending vibrations: the asymmetric (1660 to 1610 cm^{-1}) and symmetric (1550 to 1480 cm^{-1}) which are both active in the i.r. spectrum⁸⁻¹⁵. In the carbamates these bands are overlapped by strong bands of the OCO stretching vibrations. This was concluded from a study of deuterated samples (MAC- d_2 and EAC- d_2) where new bands appear at 1185 and

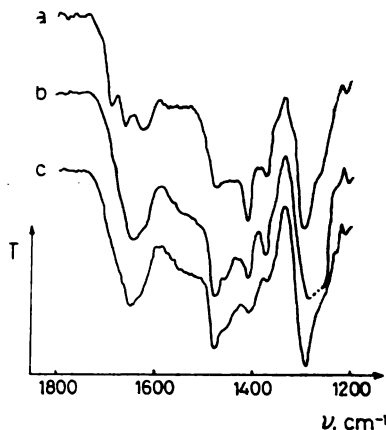


Fig. 4. Infrared spectra of DEAC in solutions: a) *n*-Hexane, b) Dichloromethane, c) Acetonitrile

1130 cm^{-1} . The rocking and torsional vibrations of this group produce bands at 1130 and 480 cm^{-1} respectively.

The protonation of nitrogen in the alkylammonium ion produces stretching vibrations of CN⁺ at somewhat lower frequencies (100 cm⁻¹) compared to the CN group.

Spectra of carbamates of the *secondary* amines, according to the reaction equation (1), should differ only by their characteristic ⁺NH₂ group. The spectra show again the complex bands in the 1700 to 1500 cm⁻¹ range (Fig. 4.) (C=O, OCO and COO⁻ stretches) which are overlapped by the ⁺NH₂ bending vibrations. A number of bands is also present in the 2800 to 2000 cm⁻¹ region. These bands are somewhat weaker when compared with carbamates of primary

TABLE II

ASSIGNMENTS OF FUNDAMENTAL VIBRATIONS OF CARBAMATES OF SECONDARY AMINES
(C-H VIBRATIONS OMITTED)

DNAC	DBAC	DEAC-4	DFAC	DIFAC	DBAC	DIBAC	DEBAC	ASSIGNMENT
2920s	2900s	⁺ ND ₂ 2197s	2930s	2915s	2930s	2920v	2930v	⁺ NH ₂ asym stretch
								⁺ ND ₂ asym stretch
2800s	2830s	⁺ ND ₂ 2123s	2870v	2830sh	2865s	2865s	2825s	⁺ NH ₂ sym stretch
								⁺ ND ₂ sym stretch
1690sh	1690sh	1675sh			1693sh		1693v	C=O asym stretch
			1670w	1663v		1675sh		
	1647s	⁺ ND ₂ 1178v	1655s	1648s	1690s	1655s	1653s	
1630s	1627s	1613s	1620s	1620s	1626s	1627s	1630s	
1560sh	1570sh		1580vv	1578vv	1590sh		1590v	OOO asym stretch
1540s					1545sh			⁺ NH ₂ (1650 cm ⁻¹) bend
1500s				1490v				
1468s	1479v	1479v	1473v	1470v				
	1440sh	1453vv	1453v		1455sh	1450sh	1453sh	
	1420sh	1430v					1420sh	C=O sym stretch
1400sh			1407sh	1400v		1408v		CH ₃ , CH ₂ bend
	1397s	1390s	1397v	1385v	1397s		1398s	
1375s	1373v	1373v		1373v	1373s	1373s		OOO sym stretch
1330sh	1342vv				1335v			
		1320s		1310v			1282v	
1258s			1250s	1250s	1255s		1248s	
		1167s					1175v	1188vv
1140vv	1155v	1155v						
		1140v					1127s	1140vv OH stretch
							1103s	1108v
1023s		1018v	1018v					
1003sh	1003s		1007v	1008v	1007s	1007vv	1007s	OH ⁺ stretch
	973sh	985vv			980s	985vv	977s	
	825sh		830s	830s	832s	828s	832s	OOO rock
	813v							
795vv	793s	⁺ ND ₂ 622v					783v	⁺ NH ₂ rock
698v	698s	683s	687s	688s	688sh	688v	662v	OOO wag
	657v	657sh	640v	640vv	642vv			
610v	608vv		515v	510v		530v	533v	OOO bend

amines, and are believed to originate from the stretching of the $^+\text{NH}_2 \cdots \text{O}$ group. Bands in the 1450 to 1300 cm^{-1} range are identified as C=O, OCO and COO⁻ stretching vibrations. Carbamates of the secondary amines are lacking bands due to $^+\text{NH}_3$, i.e. the asymmetric stretching at 3300 cm^{-1} and the combination band at 2200 cm^{-1} as can be seen in Figs. 1 and 3 and Table II.

Raman spectra of solid BAC and DBAC did not yield any essentially new information. Similar to the spectra of pure amines, only bands due to C—H vibrations are seen, except the CN stretching vibration. Bands due to OCO are obviously too weak to be recorded. A considerable obstacle in using this technique was a quite strong fluorescence of the samples.

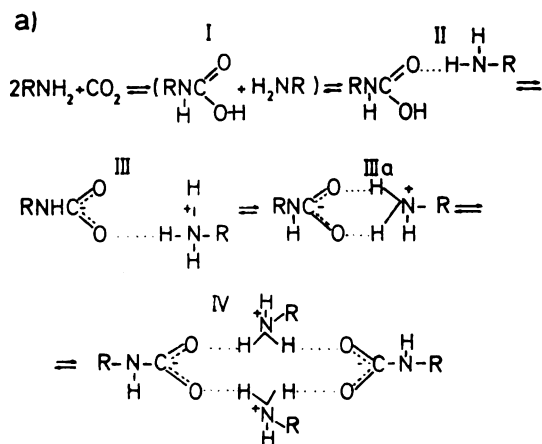
The C—H vibrations in the spectra of carbamates of both primary and secondary amines are practically unaffected by the carbamate formation.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

From the preceding analysis it may be seen that the common feature of all the carbamate spectra are bands due to the OCO and COO⁻ groups (several bands in the 1700 to 1300 cm^{-1} region) as well as strong bands originating from hydrogen bonding (bands at 2800 to 2000 cm^{-1}). In the spectra of carbamates of secondary amines instead of $^+\text{NH}_3$, the bands of $^+\text{NH}_2$ are appearing.

All these findings are in accordance with the bipolar structure of the carbamates both in the crystalline and dissolved states.

Of particular interest is the group of bands originating from the carbon—oxygen vibrations in the 1700 to 1550 cm^{-1} region. It was namely noticed that relative intensities of these bands change considerably when the carbamate concentration or temperature are changed, indicating that a situation exists which is far more complex than described by Eq. (1). In all probability a shifting equilibrium is existing between several species in the solution, the study of which will be published elsewhere. Presently only the assignments and a proposed reaction scheme, as shown in Figs. 5a and 5b, are given.



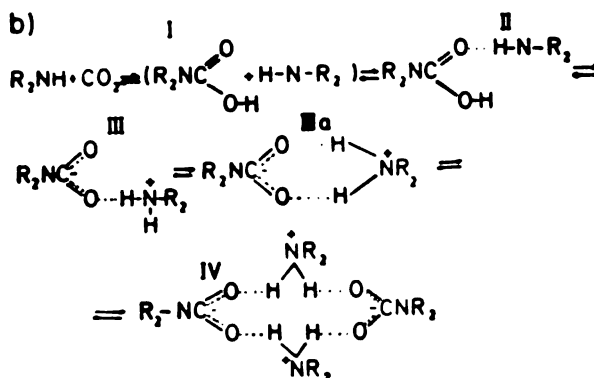


Fig. 5. Proposed reaction schemes of aliphatic amines and carbon dioxide in solutions. a) Primary amines; b) Secondary amines

The first stage of the reaction between carbon dioxide and an amine is formation of *alkylcarbamic acid* (I). It does not show in the spectrum as such, but in the form of a *molecular complex* with another amine molecule (II). The band of about 1680 cm^{-1} is ascribed to this species. It is situated some 60 cm^{-1} lower than usual for carboxylic groups, which could be a consequence of the hydrogen bond between the acid and amine.

The next stage involves a proton transfer forming the *ion pair* (III). The COO^- frequency at 1650 cm^{-1} should be due to it. An alternate structure (IIIa) could be also present in the equilibrium.

At high concentrations of the carbamate, at low temperatures, as well as in solid samples, a further shift to lower frequencies (1620 cm^{-1}) is noticed. The proposed structure of this species, named „*dimer*“ (IV) is the terminal species in the equilibrium chain.

It may seem premature to draw the above conclusions from vibrational spectra alone. It must be stated however that these results were supported and confirmed by measurements of electrical conductivity of carbamate solutions, by measurements of polarization and dipole moments, by proton and ^{13}C n.m.r. spectra etc., described in detail in Ref. 24 and which are going to be published shortly.

ABBREVIATIONS*

BA	<i>n</i> -butylamine	EA	ethylamine
DBA	di- <i>n</i> -butylamine	IBA	isobutylamine
DEA	diethylamine	IPA	isopropylamine
DIBA	di-isobutylamine	MA	methylamine
DIPA	di-isopropylamine	PA	<i>n</i> -propylamine
DMA	dimethylamine	SBA	<i>sec</i> -butylamine
DPA	di- <i>n</i> -propylamine	TBA	<i>tert</i> -butylamine
DSBA	di- <i>sec</i> -butylamine		

* A „C“ added to the amine abbreviation designates its carbamate.

ИЗВОД

КАРБАМАТИ НИЖИХ АЛИФАТИЧНИХ АМИНА У НЕДИСОЦИРАЈУЋИМ
РАСТВОРАЧИМА. I. ВИБРАЦИОНИ СПЕКТРИ

УБАВКА Б. МИОЧ и СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, б.бр. 550, 11001 Београд

У овом раду анализирани су инфрацрвени спектри комплекса који се формирају у реакцији између примарних или секундарних алифатичних амина (од метиламина до бутиламина) и угљендиоксида. Спектри комплекса су снимани у чврстом стању, као и у низу органских растварача. Формирање комплекса доводи до губљења из спектра трака карактеристичних за чисте реагујуће компоненте и појаву нових трака у областима: 3300, 2900—2500, 1700—1300 и око 800 cm^{-1} . Појава апсорпционих трака у овим областима спектра везана је за следеће функционалне групе: $\text{C}=\text{O}$, OCO , COO^- , $^+\text{NH}_2$ и $^+\text{NH}_3$ из чега се могло закључити да је основна структура ових једињења „биполарна“. Предложен је механизам реакције између алифатичних амина и угљендиоксида. Реакција је знатно сложенија него што се до сада претпостављало. Нађено је да се у равнотежи налазе молекуларни комплекс, јонски пар и димер.

(Примљено 26. јуна 1978)

REFERENCES

1. C. Faurholt, *J. Chim. Phys.*, **21**, 400 (1924); **22**, 1 (1925)
2. J. Olsen, K. Vejlbj, C. Faurholt, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 398 (1952)
3. A. Jensen, C. Faurholt, *Ibid.*, **6**, 385 (1952)
4. M. Caplow, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795 (1968)
5. J. P. Agrawal, *Separ. Sci.*, **6**, 819 (1971)
6. J. P. Agrawal, *Ibid.*, **6**, 831 (1971)
7. M. R. Ghate, T. I. Taylor, *Ibid.*, **10**, 547 (1975)
8. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, „*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*“, Academic Press, International Ed., New York 1964
9. N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski, „*IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*“, Sec. ed., Plenum Press, New York 1970
10. L. J. Bellamy, „*Advances in Infrared Group Frequencies*“ Methuen, London 1968
11. L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, E. P. Krainov, „*Kolebatel'nye spektry mnogoatomnykh molekul*“, Nauka, Moskva 1970
12. M. Tsuboi, T. Takenishi, A. Nakamura, *Spectrochim. Acta*, **19**, 271 (1963)
13. R. M. Khanna, M. Horak, E. R. Lippincott, *Ibid.*, **22**, 1759 (1966)
14. J. Despas, J. Khaladji, R. Vergoz, *Bull. Soc. Chim. France*, 1105 (1953)
15. J. F. Pearson, M. A. Slifkin, *Spectrochim. Acta*, **28 A**, 2403 (1972)
16. B. Chenon, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, **36**, 1181 (1958)
17. C. Brissette, C. Sandorfy, *Ibid.*, **38**, 34 (1960)
18. J. J. Fripiat, A. Servais, A. Léonard, *Bull. Soc. Chim., France*, 635 (1962)
19. R. A. Heacock, L. Marion, *Can. J. Chem.*, **34**, 1782 (1956)
20. L. Segal, *Appl. Spectr.*, **17**, 21 (1963)
21. V. A. Gal'perin, A. I. Finkel'shtein, *Zh. Prikl. Spekr.*, **17**, 468 (1972)
22. D. L. Frasco, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2134 (1964)
23. S. Pinchas, I. Laulicht, „*Infrared Spectra of Labelled Compounds*“, Academic Press, London 1971
24. U. Mioč, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Science, Belgrade University, 1977.

СПЕКТРОХЕМИЈСКА АНАЛИЗА АНТИЧКЕ БРОНЗЕ

ЈЕЛЕНА С. ДОБРОСАВЉЕВИЋ и ВЕРИЦА Г. АНТОНИЈЕВИЋ

Институт за нуклеарну науку „Борис Кидрич“, в.бр. 522, 11001 Београд

(Примљено 17. фебруара 1978; ревидирао 17. јула 1978)

Описане су спектрохемијске методе куглице и стабилизованог лука за одређивање састава бронзаних глава римског императора Константина I из IV века и византијске царице Теодоре из VI века. Резултати испитивања су показали да је материјал главе императора Константина I трокомпонентна легура бакра, олова и калаја (Pb — 13,33%; Sn — 2,07%) са садржајем Zn, Ag, Al, As, Bi, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb и Si у опсегу концентрација од 0,003 до 0,85%. Материјал главе царице Теодоре је четворокомпонентна легура бакра, олова, калаја и цинка (Pb — 20,16%; Sn — 4,26%; Zn — 0,77%) са садржајем Ag, Al, As, Au, Bi, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb и Si у опсегу концентрације од 0,0015 до 0,08%. Резултати одређивања садржаја легирајућих компонената олова и калаја добијени методом стабилизованог лука, проверени су и гравиметријском методом.

Хемијски састав материјала античких предмета може да укаже на податке о времену и месту настанка објекта, техници израде, а такође да на егзактан начин дефинише идентитет. За испитивање састава античких металних предмета, појединачно или при већем броју узорака, најчешће се користе методе емисионе спектрохемијске анализе¹⁻⁵ које су погодне због економичности, осетљивости, брзине, документарности и поузданости. Метода атомске апсорпције исто тако се за наведене сврхе може успешно користити⁶. На примере коришћења емисионе спектрохемијске анализе у циљу одређивања састава археолошких предмета нађених на нашој територији наилазимо у раду Н. Otto-а¹, као и при анализи бронзане статуете — „Тетовске менаде“ у раду С. Ристића и сарадника³.

У овом раду изложићемо примену спектрохемијске методе анализе допуњене хемијском методом, коју смо користили за квантитативно одређивање састава материјала бронзаних глава римског императора Константина I (сл. 1) и византијске царице Теодоре (сл. 2).

У Нишу 1900. г., на дубини од 7,5 m испод површине Нишаве, приликом копања темеља за мост пронађен је већи број античких предмета, од којих је највећу вредност представљала бронзана глава за коју је после исцрпне студије М. Васића⁷ усвојено да представља портретну бронзану главу римског императора Константина I из времена око 320 г. н.е. Глава је припадала бронзаној шупље ливеној статуи. Висина лица од браде до почетка косе износи 18 cm, а ширина лица 20 cm. Пола столећа касније, 1958. г. у близини Ниша на локалитету Балајнац на 50—60 cm испод површине земље пронађена је портретна бронзана глава византијске царице коју су Д. Срејовић и А. Симоновић⁸ приписали царици Теодори као највероватнију могућност и датирали

у године између 520 и 530 г. н.е. Глава је припадала шупље ливеној статуи, приближно природне величине. Висина лица од браде до почетка косе износи 14 cm, а ширина лица 22 cm.



Слика 1 Figure

Бронзана глава римског императора Константина I

Bronze head of Roman emperor Constantine I



Слика 2 Figure

Бронзана глава византијске царице Теодоре

Bronze head of Byzantine empress Theodora

Наведени археолошки предмети из Народног музеја у Београду, односно из Народног музеја у Нишу били су позајмљени Метрополитен музеју у Њу-јорку који је новембра 1977. г. организовао изложбу касноантичке уметности. Пре позајмице овако драгоцених предмета уобичајена предострожност је да пратећа документација, која обезбеђује идентитет и неутуђивост предмета, садржи и податке о саставу материјала.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Узимање узорка за анализу. Узорке за анализу материјала бронзаних глава императора Константина I и царице Теодоре узели смо из унутрашњости шупљине глава, користећи при том ручну бургију пречника 3 mm. Опилке са површинског слоја смо одстранили, а остали део у количини приближно 0,7 g од сваког узорка смо сместили у пластичне ампуле до почетка аналитичког поступка.

Квалитативна спектрохемијска анализа. У циљу избора методе за квантитативно одређивање састава материјала античких бронзаних глава извршили смо квалитативну спектрохемијску анализу. Ова метода дала нам је податке који су елементи присутни и у којим приближним концентрацијама. Квалитативном анализом користећи једносмерни

лук од 6 А и 220 V за експитацију и методу куглице⁹ са графитним електродама у таласном подручју од 220 до 470 nm, у материјалу бронзаних глава императора Константина I и царице Теодоре доказано је присуство елемената датих у таблица I.

ТАБЛИЦА I TABLE

Квалитативна сиктјрохемијска анализа бронзаних глава императора Константина I и царице Теодоре

Qualitative spectrochemical analysis of the bronze heads of emperor Constantine I and empress Theodora

Узорак Sample	Основни састојци Major constituents	Остали састојци Minor and trace constituents
(K)*	Cu, Pb, Sn	Zn, Ag, Al, As, Bi, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb, Si
(T)**	Cu, Pb, Sn, Zn	Ag, Al, As, Au, Bi, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb, Si

* (K) Опшљци бронзане главе императора Константина I
Drillings of the bronze head of emperor Constantine I

** (T) Опшљци бронзане главе царице Теодоре
Drillings of the bronze head of empress Theodora

На основу напред наведених прелиминарних испитивања за квантитативно одређивање елемената присутних у нижим концентрацијама одабрали смо методу куглице уз коришћење стандардних узорака нисколегираног бакра, иако је античка бронза садржавала доста олова, а за одређивање елемената присутних у већим концентрацијама спектрохемијску методу стабилизованог лука и гравиметријску методу.

Квантитативно одређивање Ag, Bi, Co, Fe, Mn, Ni, Sb и Si сиктјрохемијском методом куглице. За квантитативно одређивање сребра, бизмута, кобалта, гвожђа, мангана, никла, антимоана и силицијума у античкој бронзи користили смо методу куглице⁹. При сагоревању у једносмерном луку од 6 А, 220 V, куглица се образује од опшљака испитиваног материјала на удубљеној површини доње графитне електроде — катоде. Горња електрода — анода је зашљени графитни штапић. Пречник електрода је 6 mm. За снимање смо користили спектрограф Hilger E-478 у таласном подручју од 250 до 370 nm. Количина пробе било узорка или стандарда износила је 50 mg. Користили смо предекспозицију од 10 s и експозицију од 90 s. Аналитичке линије одређиваних елемената, као и линије унутрашњег стандарда бакра које смо користили у овом раду су следеће: Ag 338,28 — Cu 340,22; Bi 306,77 — Cu 308,81; Co 304,40 — Cu 308,81; Fe 302,06 — Cu 308,81; Mn 279,48 — Cu 285,87; Ni 305,08 — Cu 308,81; Sb 259,80 — Cu 263,00 и Si 288,15 — Cu 285,87 nm.

Аналитичке криве за одређивање концентрације наведених елемената у узорцима античке бронзе добили смо снимањем комерцијалних стандарда фирме Johnson-Matthey (Енглеска), нисколегираног бакра серије СА која садржи антимон, бизмут, хром, галијум, олово, сребро и калај и серије СВ која садржи кобалт, гвожђе, манган, никал и силицијум. Свака од наведених серија садржи низ од девет стандарда у којима се концентрације појединих елемената крећу у опсегу од десетохиљадитих делова процента до стотих делова процента.

Квантитативно одређивање Pb, Sn, Zn, As, Al и Mg сиктјрохемијском методом стабилизованог лука. Узорци античке бронзе, који су претходно били подвргнути спектрохемијској анализи методом куглице, анализирани су методом стабилизованог лука¹⁰ на олово и калај, пошто је садржај ових елемената био већи од највећег од употребљених спектрохемијских стандарда. Такође су анализирани цинк, арсен, алуминијум и магнезијум, пошто нисмо располагали стандардима бакарних легура са наведеним елементима. За експитацију у стабилизованом луку користили смо следећу апаратуру и услове рада: Спектрограф PGS-2 фирме Carl Zeiss, Jena, који смо користили као монохроматор уз фотоелектрич-

детекцију са фотомултипликаторима 1P28 и R166 уз потенциометријски писач. Дифракциона решетка од 650 p/mm употребљена је у другом реду за одређивање калаја, магнезијума и арсена, а за остале елементе у првом реду. Аналитичке линије одређиваних елемената су следеће: Pb 405,78; Sn 303,41; Zn 481,05; As 234,98; Al 396,15 и Mg 279,55 nm. Остали експериментални услови описани су раније^{11,12}.

Припрема узорка: 50 mg опиљака античке бронзе растворено је у 2 cm³ HCl и 5 cm³ HNO₃ (1:1) уз загревање до 50°. Раствор узорка је допуњен до 50 cm³ у 0,5% KCl.

Припрема стандарда: Према процени из претходног одређивања састава употребом методе куглице, направљена је серија стандардних раствора са осном од бакра и у 0,5% KCl, са додатком одговарајућих количина одређиваних елемената.

Раствори узорка античке бронзе и стандарда распрашивани су у луку као и слепа проба која је садржавала одговарајућу количину бакра и киселина у 0,5% KCl, те је интензитет спектралних линија сваког појединачног елемента мерен и његова количина обрачуната према подацима за стандарде преко аналитичких кривих.

Гравиметријско одређивање олова и калаја. За одређивање састава античке бронзе на олово и калај проверили смо резултате, добијене спектрохемијском методом са стабилизованим луком, применом гравиметријске методе. Раније смо испитали могућност примене ове методе на одређивање олова и калаја у присуству бакра, за коју добијени резултати имају стандардну девијацију 0,15%¹³.

Из одваге узорка античке бронзе од 50 mg или више, уз растварање као што је већ описано код методе стабилизованог лука, из раствора узорка таложи се прво калај у присуству азотне киселине као метакалајна киселина. После одвајања калаја филтрирањем из раствора се таложи олово као олово-сулфат. Калај се жари и гравиметријски одређује као SnO₂, а олово као PbSO₄.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати квантитативног одређивања садржаја Pb, Sn, Zn, As, Al, Mg, Sb, Fe, Ni, Co, Mn, Bi, Si и Ag у материјалу глава императора Константина I и царице Теодоре, добијени коришћењем спектрохемијских метода куглице и стабилизованог лука и допуњени гравиметријском методом, дати су у табл. II.

Упоређивањем резултата наведеним у табл. II види се да разлике између резултата добијених гравиметријском методом и методом стабилизованог лука износе од 3,3 до 5,2%. Применом стандарда за методу стабилизованог лука, који би били у ближој концентрационој области добијених вредности него што су примењени у овом раду, могла би се избећи ова разлика, али се не би могла постићи тачност одређивања коју дају гравиметријска метода. Међутим, сматрамо да с обзиром на циљ одређивања обе методе могу да пруже задовољавајуће резултате.

Оба узорка античке бронзе припадају римском периоду, што је утврђено на основу археолошко-историјских испитивања⁷⁻⁸. На основу наших резултата анализе састава бронзе, нађено је да се поред бакра, као легирајуће компоненте налазе олово, калај и цинк у материјалу главе царице Теодоре, а олово и калај у материјалу главе императора Константина I. Релативно висок садржај арсена у материјалу главе императора Константина I је вероватно последица контаминације из полазних сировина. Ови резултати су у сагласности са подацима обрађеним у археолошкој металургији, према којима бронзе из римског периода представљају четворокомпонентну легуру бакра са оловом, калајем и цинком¹⁴.

ТАБЛИЦА II TABLE

*Sastav materijala bronzanih glava imperatora Konstantina I и царице Теодоре**Composition of bronze heads of emperor Constantine I and empress Theodora*

Елемент Element	Концентрација, % (К)*	—	Concentration, % (Т)**	Метода одређивања*** Method of determination
Pb	12,7		19,1	В
	13,33		20,16	С
Sn	2,00		4,05	В
	2,07		4,26	С
Zn	0,070		0,77	В
Ag	0,030		0,036	А
Al	0,093			В
As	0,85		траг-trace	Д
			траг-trace	Д
Au			траг-trace	Д
Bi	0,040		0,030	А
Co	0,037		0,0045	А
Fe	0,120		0,034	А
Mg	0,018			В
Mn	0,003		траг-trace	Д
			0,0015	А
Ni	0,050		0,026	А
Sb	0,060		0,080	А
Si	0,10		0,065	А
Cu	до 100 to 100		до 100 to 100	

* (К) — Опилци бронзане главе императора Константина I
Drillings of the bronze head of emperor Constantine I

** (Т) — Опилци бронзане главе царице Теодоре
Drillings of the bronze head of empress Theodora

*** А — Куглица - globule arc; В — Стабилизирани лук - stabilized arc;

С — Гравиметријска метода - gravimetric method; Д — Квалитативна спектрохемијска метода - qualitative spectrochemical method

За дефинисање састава и садржаја појединих састојака материјала у области археологије данас постоје могућности примене различитих техника за њихово аналитичко испитивање. У нашем случају да би смо комплетирали резултате одређивања састава античке бронзе на што бољи начин, применом најспецифичнијих метода за поједине елементе и опсег њихових концентрација, одабрали смо неколико техника за које смо знали из ранијег искуства да ће у датом случају дати поуздане резултате ^{9, 12-13}.

Квалитативна спектрохемијска метода је најбоље одговарала прелиминарном одређивању састава легуре.

Спектрохемијска метода куглице дала је уз коришћење одговарајућих и расположивих комерцијалних стандарда, највећи могући број података о саставу легура и, с обзиром на врсту стандарда, концентрацију оних елемената чији је садржај у бронзи до 0,12%.

За одређивање већих количина присутних елемената олова и калаја, као и за одређивање цинка, арсена, алуминијума и магнезијума, користили

смо спектрохемијску методу са стабилованим луком као извором. Код ове методе растурање резултата, мерено као релативна стандардна девијација, износи до 5%.

Ограничене количине узорка су диктирале број одређивања, те да би смо потврдили садржај основних састојака у узорцима античке бронзе за одређивање олова и калаја користили смо и гравиметријску методу. На овај начин добијена је потврда нађених резултата спектрохемијском методом.

Примена других деструктивних⁶ и недеструктивних метода¹⁵⁻¹⁷ за наше узорке није покушавана, јер би захтевала исто тако употребу одговарајућих стандарда и врло скувих уређаја као што су они за рендгенску флуоресценцију, неутронску активацију, електронску микроанализу и друге.

Једина примедба која би се могла дати у вези нашег избора техника код анализе античке бронзе је што су оне деструктивне, јер се заснивају на коришћењу узорака у облику опиљака. Међутим, како спољашњи изглед бронзаних глава тиме нису нарушени, изабране методе оправдавају циљ овако спроведених испитивања.

Аутори изражавају захвалност Др М. Васићу и Др М. Вујаку, сарадницима Народног музеја у Београду, као и Д. Јанковић-Михалцић, сараднику Народног музеја у Нишу, за корисне информације о драгоценим експонатима чији је материјал био предмет испитивања овог рада.

S U M M A R Y

SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF ANTIQUE BRONZE

JELENA S. DOBROSAVLJEVIĆ and VERICA G. ANTONIJEVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade

Spectrochemical methods using the globule and stabilized arcs for determination of the composition of bronze heads of the Roman emperor Constantine I (4th century A.D.) and the Byzantine empress Theodora (6th century A. D.) are described. The material of the head of emperor Constantine I is a ternary alloy of copper, lead and tin (Pb — 13.33%; Sn — 2.07%) containing Zn, Ag, Al, As, Bi, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb and Si with concentrations ranging from 0.003 to 0.85%. The material of the head of the empress Theodora is a quaternary alloy of copper, lead, tin and zinc (Pb — 20.16%; Sn — 4.26%; Zn — 0.77%) with a content of Ag, Al, As, Au, Bi, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Sb and Si in a concentration range from 0.0015 to 0.08% (Table II). The results of determination of the alloying constituents of lead and tin obtained by the stabilized arc were confirmed by use of the gravimetric method.

(Received 17 February 1978; revised 17 July 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Otto, *Spectrochim. Acta*, **1**, 381 (1940)
2. R. Baistrocchi, *Ibid.*, **8**, 24 (1952)
3. С. Ристих, М. Маринковић, З. Самарцић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **25—26**, 235 (1960—1961)
4. O. Werner, *Z. Anal. Chem.*, **250**, 17 (1970)
5. O. Werner, F. Willett, *Archaeometry*, **17**, 141 (1975)
6. M. J. Hughes, M. R. Cowell, P. T. Craddock, *Ibid.*, **18**, 19 (1976)
7. M. Vasić, *Mitt. Deut. Archaeol. Inst., Römische Abt.*, **16**, 47 (1901)
8. Д. Срејовић, А. Сиљевић, *Сјаринар*, н. с. **9—10**, 77 (1959)
9. W. E. Publicover, *Anal. Chem.*, **37**, 1680 (1965)
10. M. Marinković B. Dimitrijević, *Spectrochim. Acta*, **23 B**, 257 (1968)
11. M. Marinković, B. Zmbova, *Proc. XVII Coll. Spectrosc. Inter.*, Firenze 1973, p. 28
12. В. Антонијевић, М. Маринковић, Ј. Добросављевић, М. Правица, В. Николић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **41**, 143, (1976)
13. В. Антонијевић, М. Правица, О. Благојевић, *Хем. Инд.*, **31**, 585 (1977)
14. R. F. Tylecote, „*Metallurgy in Archaeology*“, Edward Arnold Ltd., London, 1962
15. W. T. Chase, *Advan. Chem. Ser.*, **138**, 148 (1974)
16. W. Czerny, G. Winkler, *Oesterr. Akad. Wiss., Math. - Naturw. Kl., Sitzber., Abt. II*, **163**, 271 (1974)
17. L. H. Core, R. Warren, *Spec. Publ. — R. Numis. Soc.*, 1972, **8**, 237 [*Chem. Abstrs.*, **83**, 77642 g (1975)]

КУЛОМЕТРИЈСКА ТИТРАЦИЈА ОРГАНСКИХ КИСЕЛИНА У НЕВОДЕНИМ РАСТВОРИМА УЗ БИАМПЕРОМЕТРИЈСКУ ИНДИКАЦИЈУ ЗАВРШНЕ ТАЧКЕ. ПОЈЕДИНАЧНО ОДРЕЂИВАЊЕ КИСЕЛИНА*

БОРИСЛАВА Д. ВУЧУРОВИЋ и МОМИР С. ЈОВАНОВИЋ

Завод за аналитичку хемију Технолошко-металуршког факултета, Београд

(Примљено 4. новембра 1976; ревидирано 25. новембра 1977)

Истраживањима је обухваћено испитивање могућности кулометријске титрације органских киселина у неводеним растворима и примена бизмутовог пара електрода за индикацију завршне тачке титрације. У том контексту, проучавана су питања избора растварача, генерисања базног титранта и кулометријске титрације бензоеве, лимунске и сулфосалицилне киселине. Упоредо са биамперометријским испитивањима завршена су и потенциометријска одређивања наведених киселина. Добијени резултати су обрађени математички, методом најмањих квадрата и методом математичке статистике. Обрадом експерименталних података за оптималне услове добијене су математичке једначине које описују ток титрационих кривих, а помоћу рачунара нацртане су и саме криве.

Кулометријска титрација киселина у неводеним растворима представљала је значајну преокупацију многих аналитичара током протеклих година¹⁻¹¹. Наши резултати добијени одређивањем њилибарне и оксалне киселине кулометријском титрацијом у неводеним растворима објављени су у претходном раду¹². При томе је, за индикацију завршне тачке титрације први пут код кулометријских одређивања, примењен бизмутов пар електрода.

У даљим истраживањима наведеним у овом раду, испитана је могућност кулометријског одређивања бензоеве киселине, као монобазне киселине с једне стране, и лимунске и сулфосалицилне киселине, као тробазних, с друге стране. При томе је за индикацију завршне тачке овом приликом, такође, примењен бизмутов пар електрода, а за упоређивање добијених резултата коришћена је потенциометријска метода. Обрадом експерименталних података за оптималне резултате, за све испитиване киселине су добијене математичке једначине које дају зависност између струје и времена и на тај начин описују ток титрационих кривих.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенси. Све хемикалије употребљене у овом експерименталном раду биле су чисте р.а.

Испитивања су извођена са следећим киселинама: бензоевом, лимунском и сулфосалицилном.

* Саопштено на II Југословенском конгресу за индустријску хемију, одржаном у Скопљу, јуна 1976. године.

Као растварачи су коришћени: метанол, *n*-бутанол, ацетон и диметилформамид. Сви растварачи су примењени без прегходне дехидратације. Као проводна со је употребљен натријум-перхлорат.

Апаратура. За кулометријску титрацију је употребљен аутоматски кулометар, Heigisau, тип E-211, фирме „Metrohm“, који ради при константној струји.

За индикацију завршне тачке је коришћена биамперометријска метода која је обухватала примену пара неполаризованих или поларизованих са 100, 300 односно 600 mV сопствено израђених бизмутових електрода¹³⁻¹⁵. За поређење добијених резултата је употребљена потенциометријска метода која је примењена коришћењем спрега стаклена електрода/ЗКЕ, уз рН-метар тип „Radiometer 22“.

Посиуиак. Испитиване киселине су одмераване у чврстом стању у количини од 0,05 ммола и растваране непосредно пре одређивања у 40 ml раствора. Раствор се састојао од двокомпонентне смеше растварача, и то: ацетон: метанол 1:1 и 2:1, *t*-бутанол: метанол 1:1 и 2:1, као и диметилформамид: метанол 1:1 и 2:1. Овакве смеше растварача омогућиле су квантитативно генерисање базе и добијање добрих резултата код одређивања поменутих киселина.

Катодни простор при кулометријском одређивању је садржао, поред испитиване киселине и раствора, натријум-перхлорат, који је употребљен као проводна со и додаван у количини да је раствор био 0,4 M. Анодни простор је садржао 1 M водени раствор натријум-сулфата.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Кулометријско одређивање *бензоеве киселине* у неводеним растварачима уз примену за индикацију завршне тачке титрације неполаризованог односно поларизованог бизмутовог пара електрода и система стаклена електрода/ЗКЕ, показало је да се у свим испитиваним системима добијају добри резултати. Најпогоднији растварач за кулометријско одређивање бензоеве киселине је ацетон: метанол 2:1 у коме су примењени електродни системи давали најбоље резултате. Индикаторски систем који се састојао од бизмутовог пара електрода поларизованих са 100 mV, дао је најоштрије изражену завршну тачку титрације, што се може видети на слици 1.

Резултати одређивања бензоеве киселине у ацетон: метанолу 2:1, уз кулометријско генерисање базног титранта, примењујући за индикацију завршне тачке титрације бизмутов пар електрода поларизован са 100 mV и потенциометријску методу, приказани су у табlici I. Из таблице се види да се и биам-

ТАБЛИЦА I TABLE

Резултати кулометријског одређивања бензоеве киселине у ацетон:метанолу 2:1

Results of coulometric determination of benzoic acid in acetone: methanol 2:1

Метода одређивања завршне тачке End-point detection method	Узето Taken mg	Нађено Found mg	Број титрац. No. of titrns.	Станд. дев. Stand. dev.	Сред. дев. Aver. dev.	Грешка Error %
Биамперометрија Biamperometry	12,20	12,31	10	0,119	0,0376	0,69
Потенциометрија Potentiometry	12,20	12,34	10	0,116	0,0368	0,67

перометријском и потенциометријском методом добијају сагласни резултати. При томе, нешто ниже вредности стандардне девијације, средње девијације и релативне грешке средње вредности запажају се код резултата добијених потенциометријском методом.

На основу серије од 10 опита кулометријске титрације бензоеве киселине уз бизмутов пар електрода поларизован са 100 mV у ацетон:метанолу 2:1, израчунате су средње вредности струје за одређене временске интервале. Математичком обрадом ових података, помоћу методе најмањих квадрата, описан је цео ток титрационе криве помоћу следеће три једначине:

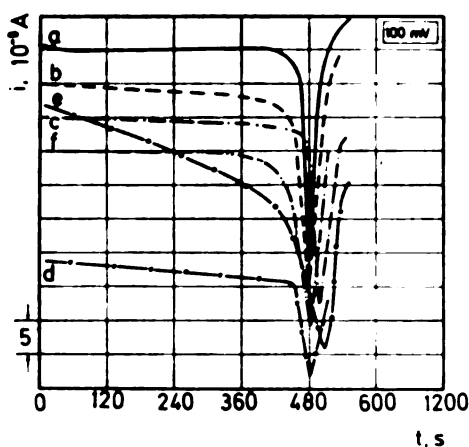
$$i = -2,9 \cdot 10^{-5} t^2 + 6,6 \cdot 10^{-3} t + 69,7$$

која задовољава услове титрације од њеног почетка све до времена од 420 секунди;

$$i = -5,5 \cdot 10^{-4} t^2 + 7,2 t^2 - 311 t + 4,51 \cdot 10^4$$

која задовољава услове титрације од 420 до 380 секунди, тј. до постизања завршне тачке титрације, и

$$i = -6,85 \cdot 10^{-2} t^2 + 69,9 t - 1,77 \cdot 10^{-4}$$



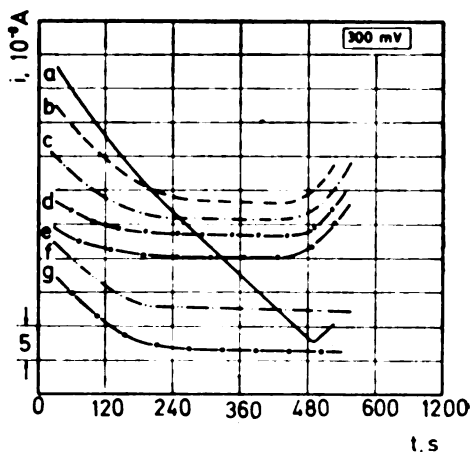
Слика 1 Figure

Криве биамперометријске титрације бензоеве киселине уз бизмутов пар електрода поларизован на 100 mV

a. ацетон:метанол 1:1; b. ацетон:метанол 2:1; c. *t*-бутанол:метанол 1:1; d. *t*-бутанол:метанол 2:1; e. диметилформамид:метанол 1:1; f. диметилформамид:метанол 2:1

Biamperometric titration curves of benzoic acid using the bismuth electrode pair polarized to 100 mV

a. Acetone:methanol 1:1; b. acetone:methanol 2:1; c. *t*-butanol:methanol 1:1; d. *t*-butanol:methanol 2:1; e. dimethyl formamide:methanol 1:1; f. dimethyl formamide:methanol 2:1



Слика 2 Figure

Криве биамперометријске титрације лимунске киселине уз бизмутов пар електрода поларизован на 300 mV

a. вода; b. ацетон:метанол 1:1; c. ацетон:метанол 2:1; d. *t*-бутанол:метанол 1:1; e. *t*-бутанол:метанол 2:1; f. диметилформамид:метанол 1:1; g. диметилформамид:метанол 2:1

Biamperometric titration curves of citric acid using the bismuth electrode pair polarized to 300 mV

a. Water; b. acetone:methanol 1:1; c. acetone:methanol 2:1; d. *t*-butanol:methanol 1:1; e. *t*-butanol:methanol 2:1; f. dimethyl formamide:methanol 1:1; g. dimethyl formamide:methanol 2:1

која задовољава услове титрације од 480 до 516 секунди, тј. после постизања тачке титрације.

Лимунска киселина, иако тробазна, у испитиваним условима кулометријске титрације се одређује као једнобазна односно двобазна киселина.

Биамперометријски, уз неполаризован пар бизмутових електрода, као и поларизован са 100 mV, добија се по један превој на титрационим кривим, који је лоциран тако да одговара завршној тачки титрације укупне лимунске киселине. Примењујући пар бизмутових електрода поларизован са 300 mV и 600 mV, у свим примењеним растварачима осим у води, запажају се скоро идентичне титрационе криве. Лимунска киселина се титрише као двобазна киселина у ацетон:метанолу (слика 2, криве b, c), као и у *t*-бутанол:метанолу (слика 2, криве d, e). При томе, први превој на титрационој кривој је лоциран тако да одговара титрацији молекулске киселине (по Brönsted-у), а други, титрацији укупне лимунске киселине. При титрацији лимунске киселине у диметилформаид:метанолу (слика 2, криве f, g) детектује се само први превој, који одговара титрацији молекулске лимунске киселине.

Потенциометријском титрацијом, у зависности од примењеног растварача, добијају се титрационе криве са по једним односно два скока потенцијала.

На основу изведених испитивања може се констатовати да се најбољи резултати при кулометријском одређивању лимунске киселине, како биамперометријском тако и потенциометријском индикацијом завршне тачке, добијају у смеси растварача ацетон:метанол 2:1. При томе, код биамперометријске индикације завршне тачке је најпогоднији бизмутов пар електрода поларизован са 300 mV.

Резултати серије одређивања лимунске киселине у ацетон:метанолу 2:1, при кулометријском генерисању базног титранта, уз бизмутов пар електрода поларизован са 300 mV и систем стаклена електрода/ЗКЕ, приказани су у табlici II.

Разматрајући ове резултате може се констатовати да и биамперометријска и потенциометријска метода дају сагласне резултате. Потребно је истаћи да обе методе дају нешто боље резултате, у односу на узету количину киселина, при израчунавању ових на основу прве завршне тачке титрације. Међутим, у овом случају запажа се већа релативна грешка, као и веће вредности за стандардну и средњу девијацију.

На основу изведене серије кулометријске титрације лимунске киселине уз бизмутов пар електрода поларизован са 300 mV у ацетон:метанолу 2:1, израчунате су средње вредности струје за одређене временске интервале. Математичком обрадом ових података, помоћу методе најмањих квадрата, описан је цео ток титрационе криве помоћу следеће једначине:

$$i = 2,46 \cdot 10^{-9} t^4 - 2,52 \cdot 10^{-6} t^3 + 1,06 \cdot 10^{-3} t^2 - 0,23 t + 33,2$$

која задовољава услове титрације од њеног почетка, па до 540 секунди, тј. после постизања завршне тачке.

Испитивања изведена са *сулфосалицилном киселином* су показала да се ова тробазна киселина, у примењеним условима кулометријске титрације, одређује као једнобазна односно двобазна киселина.

Примена неполаризованог пара бизмутових електрода индицирала је у свим испитиваним растварачима само једну завршну тачку на титрационој кривој. Поларизација бизмутових електрода са 100 mV није довела до зна-

ТАБЛИЦА II TABLE

Резултати кулометријског одређивања лимунске и сулфосалицичне киселине у смеси овршом : метанол 2:1. Свака титрација извољена 10 пута

Results of coulometric determination of citric and sulphosalicylic acids in acetone: methanol 2:1. Each titration repeated 10 times

Метода одређивања завршне тачке End-point detection method	Лимунска				Киселина				Acid			
	Узето Taken	Нађено Found	Станд. дев. Stand. dev.	Грешка Error	Узето Taken	Нађено Found	Станд. дев. Stand. dev.	Грешка Error	Узето Taken	Нађено Found	Станд. дев. Stand. dev.	Грешка Error
Биамперометрија Biamperometry	7,00	7,20	0,126	1,26	8,50	8,68*	0,356	0,113	8,50	8,68*	0,356	0,113
Потенциометрија Potentiometry	7,00	7,14*	0,166	1,66	8,50	8,65*	0,188	0,059	8,50	8,45*	0,341	0,108
		7,22	0,121	1,20		8,65**	0,203	0,064				2,88
		7,15*	0,166	1,66								1,67

*Резултати добијени на основу прве завршне тачке титрације. Results according to the 1st end-point.

**Резултати добијени на основу друге завршне тачке титрације. Results according to the 2nd end-point.

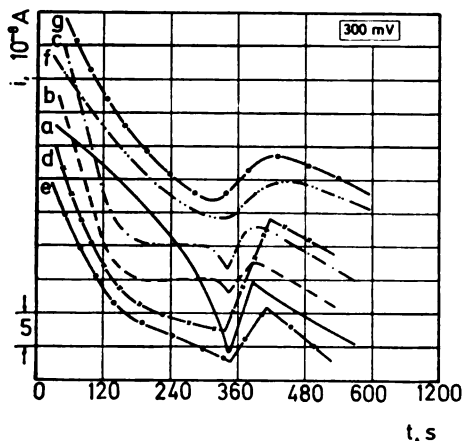
чајније промене. Побољшање је учињено утолико што су само у смеси раствара-
рача диметилформаид:метанол констатована по два превоја на добијеним
титрационим кривим. С друге стране, применом поларизације од 300 mV
добијена су по два јасно изражена превоја на титрационим кривим, у свим
испитиваним растварачима осим у диметилформаид:метанолу и води (слика
3). Са поларизацијом бизмутових електрода од 600 mV, међутим, добијен
је по један превој на титрационој кривој у свим испитиваним растварачима.

Потенциометријска метода омогућила је регистровање једног односно
два скока потенцијала на титрационим кривим у зависности од примењеног
растварача.

На основу извршених испитивања сулфосалицилне киселине може се
видети да примена поларизованих бизмутових електрода са 300 mV омогу-
ћава добијање најоштрије изражених завршних тачака на титрационим кри-
вим. Од испитиваних растварача најпогоднији је ацетон:метанол 2:1, у коме
су и биамперометријска и потенциометријска метода давале најбоље резултате.

Резултати одређивања серије од 10 проба сулфосалицилне киселине
у ацетон:метанолу 2:1, добијени биамперометријском методом са паром биз-
мутових електрода поларизованих са 300 mV и потенциометријском методом
уз систем стаклена електрода/ЗКЕ, приказани су у табlici II. Може се
видети да и код ове киселине и биамперометријска и потенциометријска
метода дају задовољавајуће и међусобно сагласне резултате. Већа релативна
грешка као и стандардна и средња девијација запажају се код резултата
добијених на основу прве завршне тачке титрације.

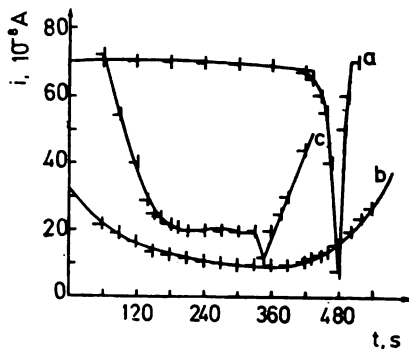
На основу серије од 10 опита кулометријске титрације сулфосалицилне
киселине уз бизмутов пар електрода поларизован са 300 mV у ацетон:метанолу



Слика 3 Figure

Криве биамперометријске титрације сул-
фосалицилне киселине уз бизмутов пар
електрода поларизован са 300 mV. Ознаке
кривих као на сл. 2

Biamperometric titration curves of sulpho-
salicylic acid using the bismuth electrode
pair polarized to 300 mV. The lettering on
the curves corresponds to the one of Fig. 2



Слика 4 Figure

Математички приказ тока биамперометриј-
ских титрационих кривих киселина: а.
бензоева, б. лимунска и с. сулфосалицилна
Computed course of the biamperometric
titration of acids: a. benzoic, b. citric
and c. sulphosalicylic

2:1, израчунате су средње вредности струје за одређене временске интервале. Математичком обрадом ових података, помоћу методе најмањих квадрата, описан је цео ток титрационе криве помоћу следеће три једначине:

$$i = 4,53 \cdot 10^{-10} t^5 - 4,56 \cdot 10^{-7} t^4 + 1,66 \cdot 10^{-4} t^3 - 2,53 \cdot 10^{-2} t^2 + 1,09 t + 67,5$$

која задовољава услове титрације од почетка до времена од 330 секунди;

$$i = -4,44 \cdot 10^{-1} t + 166,7$$

која задовољава услове титрације до друге завршне тачке, тј. од 330 до 348 секунди;

$$i = 4,26 \cdot 10^{-1} t - 135,3$$

која задовољава услове титрације после постизања друге завршне тачке, тј. од 348 до 450 секунди.

Полазећи од добијених експерименталних података и изведених математичких једначина, помоћу рачунара су нацртане криве за све испитиване киселине, које су приказане на слици 4. Помоћу крстића су представљене средње вредности експериментално добијених података, док је на основу једначина нацртан ток титрационе криве. Са слике се може видети да између података добијених експерименталним путем и једначина које описују титрациону криву, постоји добра међусобна сагласност.

На основу извршене анализе и дискусије добијених резултата може се закључити да је могућна успешна кулометријска титрација моно- и полибазних органских киселина. Такође, бизмутов електродни систем се може успешно употребити за индикацију завршне тачке при титрацији поменутих киселина у неводеним срединама.

S U M M A R Y

COULOMETRIC DETERMINATION OF ORGANIC ACIDS IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS USING BIAMPEROMETRIC END-POINT DETECTION. DETERMINATION OF SEPARATE ACIDS

BORISLAVA D. VUČUROVIĆ and MOMIR S. JOVANOVIĆ

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

The possibility of application of a bismuth pair of electrodes as indicator in coulometric determinations of organic acids in non-aqueous solutions was examined. The choice of solvents and the generation of the base titrant for the determination of benzoic, citric, and sulphosalicylic acids were investigated. Both biamperometric and potentiometric end-point techniques were applied. The data of the titration curves for different time intervals were fitted by the method of least squares and optimum conditions derived. It was concluded that the method may be applied for determination of mono- and polybasic organic acids.

(Received 4 November 1976; revised 25 November 1977)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Crisler, R. D. Conlon, *J. Am. Oil Chemist. Soc.*, **39**, 470 (1962)
2. C. A. Streuli, J. J. Cincotta, D. L. Maricle, K. K. Mead, *Anal. Chem.*, **36**, 1371 (1964)
3. G. Johansson, *Talanta*, **11**, 789 (1964)
4. C. Cotman, W. Shreiner, J. Hickey, T. Williams, *Ibid.*, **12**, 17 (1965)
5. D. C. White, *Ibid.*, **13**, 1303 (1966)
6. J. S. Fritz, F. E. Gainer, *Ibid.*, **15**, 939 (1968)
7. V. Vajgand, F. F. Gaál, S. Brusin, *Ibid.*, **17**, 415 (1970)
8. В. Вајганд, Ф. Ф. Гал, П. Љ. Зрнић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **34**, 88 (1969)
9. В. Вајганд, Ф. Ф. Гал, П. Љ. Зрнић, Л. Р. Крижан, *Ibid.*, **35**, 57 (1970)
10. W. Jolly, E. Boyle, *Anal. Chem.*, **43**, 514 (1971)
11. B. Metters, B. G. Coaksey, J. M. Ottaway, *Talanta*, **19**, 1605 (1972)
12. M. S. Јовановић, B. D. Vučurović, *Z. anal. Chem.*, **286**, 117 (1973)
13. M. S. Јовановић, В. Р. Бабић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **29**, 11 (1964)
14. M. S. Јовановић, D. Bakale, *Z. anal. Chem.*, **244**, 101 (1969)
15. M. S. Јовановић, F. F. Gaál, J. L. Bjelica, *Ibid.*, **255**, 277 (1971).

ЕФЕКАТ ПОЛАРИЗАЦИЈЕ БИЗМУТОВОГ ПАРА ЕЛЕКТРОДА НА ОБЛИК БИАМПЕРОМЕТРИЈСКИХ ТИТРАЦИОНИХ КРИВИХ

БОРИСЛАВА Д. ВУЧУРОВИЋ и МОМИР С. ЈОВАНОВИЋ

Завод за аналитичку хемију Технолошко-металуршког факултета, Београд

(Примљено 21. априла 1978)

Приказана су испитивања вршена у циљу проналажења зависности између напона поларизације бизмутовог пара електрода и облика добијених титрационих кривих, од којих зависи тачност одређивања завршне тачке титрације. Испитивања су вршена при кулометријској титрацији моно- и полибазних органских киселина у неводеним растварачима, који су изабрани тако да омогућују генерисање база и селективно одређивање сваке компоненте поликомпонентног система. На основу добијених резултата закључено је да величина напона поларизације утиче на облик титрационих кривих, који истовремено зависи и од врсте употребљеног неводеног растварача. Поларизација бизмутовог електрода од 100 и 300 mV показала се као најпогоднија у свим испитиваним системима.

Примена биаперометријске методе за одређивање завршне тачке титрације захтева, пре свега, правилан избор поларизационог напона, који је неопходно наметнути између две индикаторске електроде. При томе, величина напона зависи углавном од степена реверсности електродних процеса у којима учествују титрант и одређивана супстанца¹. Свакако да овај захтев постаје још изразитији ако се у својству индикаторског система употреби пар бизмутових електрода при кулометријској титрацији киселина у неводеним растварачима.

О примени бизмутовог пара електрода за индикацију завршне тачке при кулометријској титрацији киселина у неводеним растварачима реферисано је у нашим претходним радовима²⁻⁴. Овом приликом биће изложени резултати који се односе на поларизацију бизмутових електрода при њиховој употреби за индикацију завршне тачке код кулометријске титрације киселина у неводеним растварачима.

При раду су коришћене моно- и полибазне органске киселине, и то: бензоева, њилибарна, оксална, лимунска и сулфосалицилна. Титрације су извођене у смеси органских растварача чији је избор извршен на основу диференцирајућег ефекта, који омогућава селективно одређивање сваке компоненте поликомпонентног система. Наведеном захтеву највише су одговарале смеше ацетона са метанолом и диметилформамида са метанолом, узетих у односу 2:1. Ове смеше растварача омогућавале су истовремено и квантитативно генерисање база. За индикацију завршне тачке титрације примењена је биаперометријска метода коришћењем бизмутовог пара електрода, а за упоређивање добијених резултата — потенциометријска метода са системом ст.ел./ЗКЕ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДВО

Реагенси. Сва експериментална испитивања вршена су са хемикалијама чистоће р.а. За испитивања су употребљене следеће киселине: бензоева, ђилибарна, оксална, лимунска и сулфосалицилна.

При раду су коришћени следећи растварачи: метанол, ацетон и диметилформамид. Растварачи нису претходно дехидратисани. У својству проводних соли употребљавани су натријум-перхлорат и натријум-сулфат.

Апаратура. Кулометријска титрација вршена је при константној струји помоћу аутоматског кулометра, Hargisau, тип E-211, фирме „Metrohm“.

Биамперометријска метода употребљена за индикацију завршне тачке титрације обухватила је примену бизмутовог пара електрода, направљених од металног бизмута у праху⁶. Биамперометријска техника укључивала је примену поларизованог односно неполаризованог пара бизмутових електрода. При одређивањима уз употребу поларизованих електрода, напон поларизације је износио 100, 300 и 600 mV и обезбеђиван је из акумулатора. Промена струје је праћена на детекционом инструменту у коју сврху је послужио галванометар са светлом мрљом, тип „Lange“, осетљивости 10^{-8} A/mm скале, односно писач, тип „Radelkis“, мађарске производње. Када није био примењиван спољни поларизациони напон, бизмутове електроде су биле везане директно за исти такав галванометар односно писач. За поређење добијених резултата употребљена је потенциометријска метода која је примењена коришћењем спрега ст.ел./ЗКЕ, уз рН-метар, тип „Radiometer 22“.

Посудијак. При извођењу кулометријске титрације катодни простор је садржао одређивану киселину, смешу растварача, натријум-перхлорат као проводну со и бизмутов пар електрода као индикаторски систем. Анодни простор је садржао засићени водени раствор натријум-сулфата.

Испитиване киселине су претходно одмераване у чврстом стању у количини од 0,05 ммола и растваране пре одређивања у 40 ml растварача, који се састојао од ацетон:метанола 2:1 или диметилформамид:метанола 2:1. Натријум-перхлорат употребљен као проводна со додаван је у количини да је раствор био 0,4M. Бизмутов пар електрода употребљен као индикаторски систем при кулометријској титрацији киселина коришћен је примењујући напон поларизације између бизмутових електрода од 0, 100, 300 и 600 mV, који су изабрани на основу снимања $I-V$ кривих испитиваних киселина у поменутих смешама неводених растварача.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Титрационе криве *бензоеве киселине* добијене титрацијом у ацетон:метанолу 2:1 и диметилформамид:метанолу 2:1, при поларизацији бизмутових електрода од 0, 100, 300 и 600 mV, приказане су на слици 1. Може се видети да облик титрационих кривих као и оштрина превоја, која одређује завршну тачку титрације, зависи од напона поларизације електрода. Врста растварача није показала у овом случају битнији утицај. На основу изведених испитивања може се констатовати да се поларизацијом бизмутових електрода од 100 mV постижу најбољи резултати како у оштрини превоја, тако и у погледу локације завршне тачке.

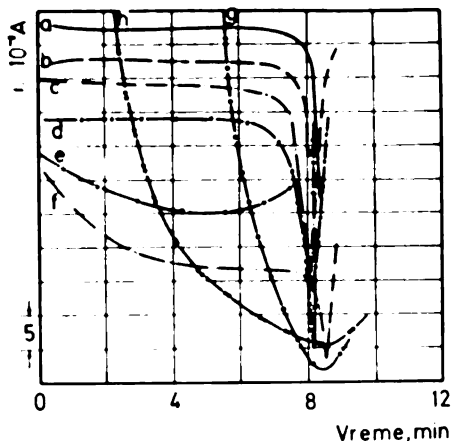
Титрационе криве *ђилибарне киселине* добијене титрацијом у ацетон:метанолу 2:1 и диметилформамид:метанолу 2:1, при поларизацији бизмутових електрода од 0, 100, 300 и 600 mV, приказане су на слици 2. Види се да ова, иначе двобазна киселина, може да се одреди као једнобазна или двобазна, тј. са једним односно два превоја на титрационим кривим, што управо зависи од примењене поларизације бизмутових електрода. Тако, полариза-

ција од 0 mV омогућује одређивање само укупне киселости њилибарне киселине. Примена поларизације од 100 mV пружа могућност одређивања ове киселине као двобазне у диметилформаид:метанолу 2:1, при чему је први превој нешто слабије изражен. Поларизација од 300 mV омогућава одређивање ове киселине као двобазне у оба примењена растварача, при чему је први превој који означава завршну тачку титрације молекулске њилибарне киселине јасније изражен у случају када је као растварач примењен ацетон:метанол 2:1. Примена поларизације од 600 mV утицала је на смањење актив-

Слика 1 Figure

Криве биаперометријске титрације бензоене киселине уз бизмутон пар електрода. Смеше (2:1): ацетон — метанол, криве а, с, е и г; диметилформаид — метанол, криве б, д, ф и х. Прве криве у серијама се односе на поларизацију од 0 mV, друге на 100 mV, треће на 300 mV а четврте на 600 mV

Biamperometric titration curves of benzoic acid using a bismuth electrode pair. Mixtures (2:1): acetone — methanol, curves a, c, e, and g; dimethyl formamide — methanol, curves b, d, f, and h. The first entries in the series correspond to a polarization of 0 mV, the second ones to 100 mV, third to 300 mV and fourth to 600 mV



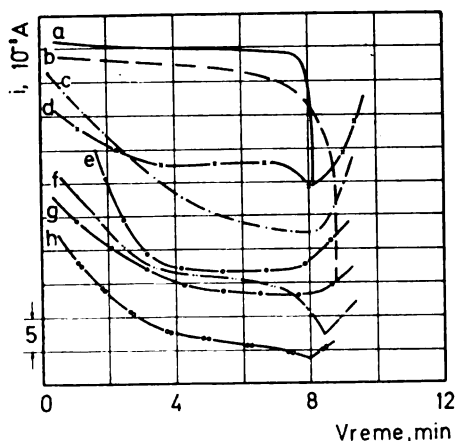
ности електрода. Добијени превој на титрационој кривој омогућио је одређивање само укупне киселости њилибарне киселине. Према томе, код одређивања њилибарне киселине напон поларизације има битан утицај на облик титрационих кривих, а тиме и на диференцијалну титрацију киселине. Поларизација од 300 mV може се узети као најповољнија. Међутим, запажа се да на активност електрода утиче и врста растварача.

Титрационе криве *оксалне киселине* добијене кулометријском титрацијом у ацетон:метанолу 2:1 и диметилформаид:метанолу 2:1, примењујући поларизацију бизмутових електрода од 0, 100, 300 и 600 mV, приказане су на слици 3. Заједничка карактеристика приказаних титрационих кривих ове двобазне киселине састоји се у томе да у оба растварача и при свим испитиваним поларизацијама бизмутових електрода, показују само по један јасно изражен превој који одговара завршној тачки титрације молекулске и анјонске оксалне киселине. Може се такође констатовати да поларизација електрода, осим за 0 mV (криве а и б, сл 3), не показује већи утицај на облик титрационих кривих код одређивања ове киселине, што се може приписати њеној јачини.

Титрационе криве *лимонске киселине* добијене кулометријском титрацијом у ацетон:метанолу 2:1 и диметилформаид:метанолу 2:1, примењујући бизмутон пар електрода поларизован са 0, 100, 300 и 600 mV, приказане су на слици 4. Са слике се може видети да примена неполаризованих бизмутових електрода при одређивању ове тробазне киселине даје само један превој на титрационој кривој који одговара укупној киселости лимонске киселине.

Поларизација бизмутових електрода са 100 mV омогућава добијање титрационих кривих са по два превоја, при чему први одговара завршној тачки титрације молекулске, а други, анјонске односно укупне киселости лимунске киселине. Примена поларизације бизмутових електрода од 300 mV показује врло интересантан утицај примењених растварача на облик титрационих кривих. Тако, титрацијом у ацетон:метанолу 2:1 (крива е, сл. 4) добија се титрациона крива са два превоја који одговарају титрацији молекулске и анјонске лимунске киселине, док титрацијом у диметилформаид:метанолу 2:1 при истој поларизацији добија се само један и то први превој који одговара завршној тачки титрације молекулске лимунске киселине (крива f, сл. 4). Слична ситуација се запажа и при титрацији лимунске киселине уз примену бизмутових електрода поларизованих са 600 mV. Према томе, применом бизмутових електрода за одређивање завршне тачке титрације лимунска киселина се може одредити у најбољем случају као двобазна киселина. Поларизација од 300 mV показала се и овом приликом као најповољнија. На облик овако добијених кривих утиче и врста примењеног растварача, при чему се ацетон:метанол 2:1 показао као погоднији.

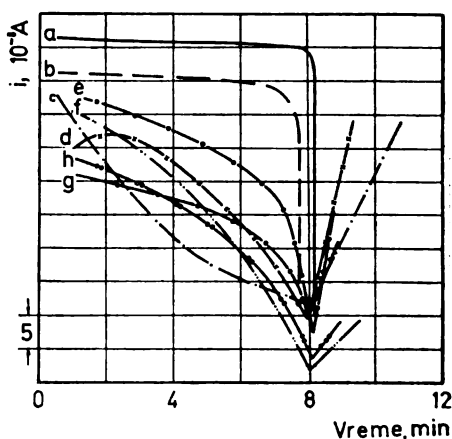
Титрационе криве сулфосалицилне киселине добијене кулометријском титрацијом у ацетон:метанолу 2:1 и диметилформаид:метанолу 2:1 уз примену бизмутовог пара електрода, као индикаторског система, поларизованог



Слика 2 Figure

Титрација њилибарне киселине. Легенда као код сл. 1

Titration of succinic acid. Caption as in Fig. 1



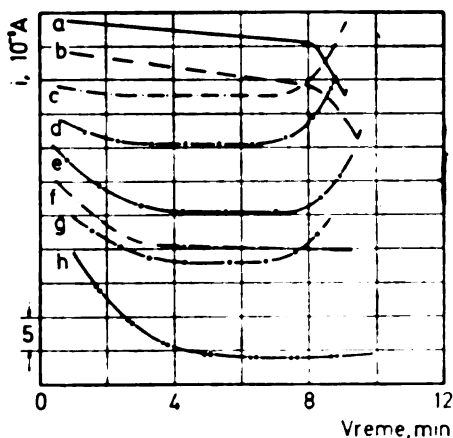
Слика 3 Figure

Титрација оксалне киселине. Легенда као код сл. 1

Titration of oxalic acid. Caption as in Fig. 1

са 0, 100, 300 и 600 mV, приказане су на слици 5. На основу приказаних резултата се види да се при одређивању ове тробазне киселине применом неполаризваног пара бизмутових електрода добијају титрационе криве које показују само по један превој, који одговара титрацији SO_3H групе. Према томе, на овај начин сулфосалицилна киселина се одређује као једнобазна. Применом као индикаторског система бизмутовог пара електрода полари-

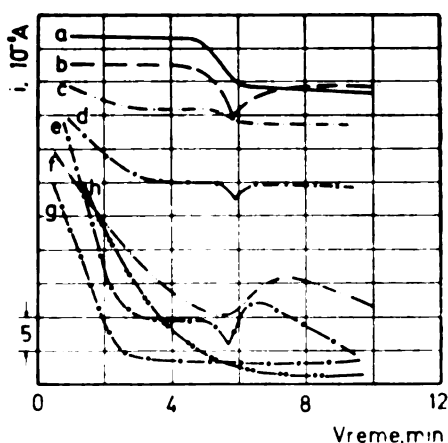
зованог са 100 mV добијају се титрационе криве са по два превоја, који одговарају титрацији SO_2H и COOH групе. Оба превоја су нешто јасније изражена на кривој добијеној у диметилформамид:метанолу 2:1 (крива d, сл. 5). Примењујући бизмутов пар електрода поларизован са 300 mV запажа се да на облик титрационе криве знатно више утиче врста примењеног растварача него што је то случај код бизмутових електрода поларизованих са 100 mV. Тако, титрацијом сулфосалицилне киселине у ацетон:метанолу 2:1 добија се титрациона крива са два јасно изражена превоја (крива e, сл. 5), док крива добијена титрацијом у диметилформамид:метанолу 2:1 показује само један превој (крива f, сл. 5). Поларизација бизмутових електрода са 600 mV давала је титрационе криве само са по једним превојем, при чему је онај на кривој добијеној у диметилформамид:метанолу 2:1 врло нејасно постављен у погледу локације. Може се рећи да и код одређивања сулфосалицилне киселине поларизација бизмутових електрода од 300 mV у ацетон:метанолу 2:1 је давала најбоље резултате.



Слика 4 Figure

Титрација лимунске киселине. Легенда као код сл. 1

Titration of citric acid. Caption as in Fig. 1



Слика 5 Figure

Титрација сулфосалицилне киселине. Легенда као код сл. 1

Titration of sulphosalicylic acid. Caption as in Fig. 1

На основу свега изложеног се може закључити да се бизмутов пар електрода може успешно применити као индикаторски систем при кулометријској титрацији моно- и полибазних органских киселина у неводеним растварачима. Неполаризован пар бизмутових електрода се може успешно применити за одређивање укупне киселости одређиване киселине и при томе је облик добијених титрационих кривих код свих испитиваних киселина и у свим растварачима приближно исти. Бизмутове електроде поларизоване са 100 и 300 mV показале су се као успешан индикаторски систем за диференцијалну кулометријску титрацију киселина у неводеним растварачима. Облик добијених титрационих кривих у овом случају је различит, што зависи од базности киселина и кисело-базних особина примењених растварача. Превоји на титрационим кривим су углавном свуда јасно изражени. Примена

бизмутових електрода поларизованих са 600 mV не може се сматрати успешном за одређивање поменутих киселина у неводеним растварачима.

S U M M A R Y

INFLUENCE OF POLARIZATION OF THE BISMUTH ELECTRODE PAIR ON THE SHAPE OF BIAMPEROMETRIC TITRATION CURVES

BORISLAVA D. VUČUROVIĆ and MOMIR S. JOVANOVIĆ

Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

A relationship was found between the polarization voltage of a bismuth pair of electrodes and the shape of obtained titration curves. Coulometric titrations of mono- and polycarboxylic acids (benzoic, succinic, oxalic, citric, and sulphosalicylic) were carried out in non-aqueous solvents (methanol, acetone and dimethyl formamide) chosen in a way to enable a selective determination of each component of the system. It was concluded that the shape of the titration curves depends both on the polarization voltage and the solvent used. Best results were obtained with polarization voltages of 100 and 300 mV and with solvent mixtures of acetone — methanol 2:1 and dimethyl formamide — methanol 2:1.

(Received 21 April 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Рейшахрит, „*Электрохимические методы анализа*“, Изд-во Ленинградского Университета, Ленинград 1970
2. М. S. Jovanović, В. D. Vučurović, *Z. anal. Chem.*, **286**, 117 (1973)
3. М. S. Jovanović, В. D. Vučurović, *Ibid.*, **285**, 261, (1977)
4. Б. Д. Вучуровић, М. С. Јовановић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **43**, 621 (1978)
5. М. С. Јовановић, В. Р. Бабић, *Ibid.*, **22**, 11 (1964)
6. М. S. Jovanović, D. Bakale, *Z. anal. Chem.*, **244**, 101 (1969).

RADIOCARBON AS A TRACER OF URBAN POLLUTION

NINA D. DRNDARSKI*

Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Great Britain

(Received 12 December 1977; revised 3 August 1978)

Radiocarbon analyses were performed on sediment cores from the sea lochs of the Clyde sea area and the data interpreted with regard to carbonaceous pollution of the area. In the Clyde sea area a large excess of fossil carbon from fuels and industrial wastes has been deposited thus diluting natural ^{14}C concentrations and producing abnormally old ages near surface sediments. Radiocarbon data enables fossil carbon pollution indices to be estimated for the Clyde sea area. In addition points of radiocarbon inversion in sediment profiles are consistent with the commencement of large scale industrial pollution of the area around 200 years ago. A source of natural fossil carbon in the area is also evident.

The Clyde sea area includes within it a system of seven lochs originating from a glacial scouring during the Pleistocene. This area, total surface area 2500 km², extends to the north of a line joining Girvan to the Mull of Kintyre. The circulation pattern of Clyde estuary waters indicates a partially mixed system with residence times of water in the Firth of less than or around 9 months. The tidal range of the Clyde is comparatively small and thus tidal currents are weak. Fresh water input to the system is small and inadequate for total dispersal of effluents so that within the estuary anaerobic conditions develop. Many of the sea lochs of the Clyde sea area are fiord-like, being long, narrow, steep sided and deep. Loch Goil and Gareloch are protected by characteristically fiord-like entrance sills. Thus, surface borne materials such as sewage, plastics and oil are retained and accumulate within these lochs. Many have long retention times ~4 to 12 months. The capacity of most of these sea lochs to receive organic wastes without serious oxygen depletion is significantly limited and, in most, anoxic conditions develop in deep waters and sediments. For example, anoxic conditions have been observed in the deep waters of Loch Goil in late summer with a rapid increase in dissolved oxygen concentration in early winter. These observations indicate a summer stratification of the loch, with little vertical mixing during „winter overturn“.

Pollution in the area derives from many sources. Domestic sewage and industrial effluents from urban areas, dumping of sludge and sewage off Garroch Head and the discharge of nitrogenous effluents from industrial plants are important factors. Furthermore, oil pollution is a major problem in the Clyde sea area since the sea lochs offer deep water terminals for oil transportation. Thus about 60 significant oil spillages are reported each year. The major pollution effect is therefore of organic materials.

* Present address: Admirala Geprata 10, YU-11000 Belgrade

SAMPLE SELECTION AND COLLECTION

Two sea lochs in the Clyde sea area, Loch Goil and Gareloch, were chosen for sample collection because of their specific pattern of pollution. The former is near the major oil terminal at Finart and is therefore susceptible to sporadic fossil carbon pollution. The latter is the sea loch nearest to the Clydeside industrial complex and to the anoxic estuary. Sediment cores were collected using a gravity corer operated by the staff of the Clyde River Purification Board. The gravity corer is lowered to within 5 m of the sediment surface before it is allowed to free fall. The sediment is retained inside the plastic core liner by means of a metal core catcher. A one way valve allows expulsion of water from the core barrel during the collection of sediments and prevents disturbance of sediment while the corer is hauled to the surface. The first Loch Goil sediment core was 60 cm long, the second 100 cm. Both were collected from the same site. The Gareloch sediment core was 60 cm long. The diameter of plastic core liner was 6 cm. Loch Goil sediments were predominantly composed of soft muds, while Gareloch sediments were more consolidated. All cores were deep frozen immediately on collection in a combined freezer/transporter unit, to minimize the possibility of sediment mixing during transport. Thereafter, sediment cores were cut into 10 cm segments, which were individually weighted (wet/dry), powdered and subjected to chemical pretreatment and carbon dioxide preparation^{1,2}.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

It is evident from the ¹⁴C results that in the Clyde area a large excess of fossil carbon from fuels and industrial waste materials has been deposited locally, thus diluting natural ¹⁴C concentrations and producing abnormally old ages in near surface sediments. This depression of surface ages enables an approximate assessment of carbonaceous pollution in the area. The radiocarbon age vs. depth profile of cores GLG-2 and LGG-2 and LGG-3 are shown in Figures 1 and 2. The data points are accompanied by their 2σ error bars. The error bars in Figures 1 and 2 have the same significance as those in the Loch Lomond sediment plots³. For the Gareloch core GLG-2 (Fig. 1) an inversion point is observed at 35 cm depth. Below the inversion point the radiocarbon age vs. depth profile is almost uniform indicating natural ¹⁴C levels with no significant decay over the depth interval. Thus, the time-scale of sedimentation in this depth increment is considerably shorter than the ¹⁴C half-life so that classical ¹⁴C dating can not precisely quantify the natural sedimentation rate. Therefore, the approximate within error constancy of the ¹⁴C data as a function of depth below 35 cm enables only a minimum assessment of the natural sedimentation rate. A minimum value of 0.4 mm y⁻¹ is obtained from the line of least gradient which still approaches the diagonal limits of the 2σ error bars. Any line of smaller gradient than 0.4 mm y⁻¹ would represent an anomalously low sedimentation rate and would introduce a significant decay effect not indicated by the data. Above 35 cm sediment depth, however, a deviation from this relatively constant trend is apparent with radiocarbon ages increasing towards the surface. At a depth of 15 cm a second transition is observed in the Gareloch core. Thus, the topmost point shows a younger age indicating, probably, the local admixture of modern carbon. For the Loch Goil sediment core LGG -3, however, no inversion point is observed (Fig. 2). On the contrary, this sediment core appears to be affected by variable sediment composition as evidenced by differing ¹⁴C ages between two cores and considerable scatter with depth. Such variations imply highly localized variations in fossil carbon content. A similar phenomenon may of course occur in Gareloch but, since only one core has been analysed, this can not be quantified. Loch Goil sediment core LGG -2, however, does show a less variable ¹⁴C ages vs. depth profile somewhat

similar to that found in core GLG-2. Here the inversion starts at a shallower depth of 25 cm, possibly indicating a recent sedimentation rate lower than that of Gareloch. Below 25 cm a constant trend is again observed with nearly uniform radiocarbon ages with depth. Again, however, it is possible only to predict a natural

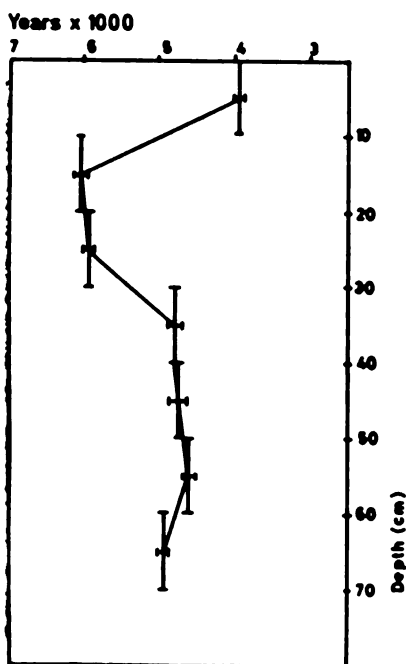


Fig. 1. Radiocarbon age vs. depth (core GLG-2)

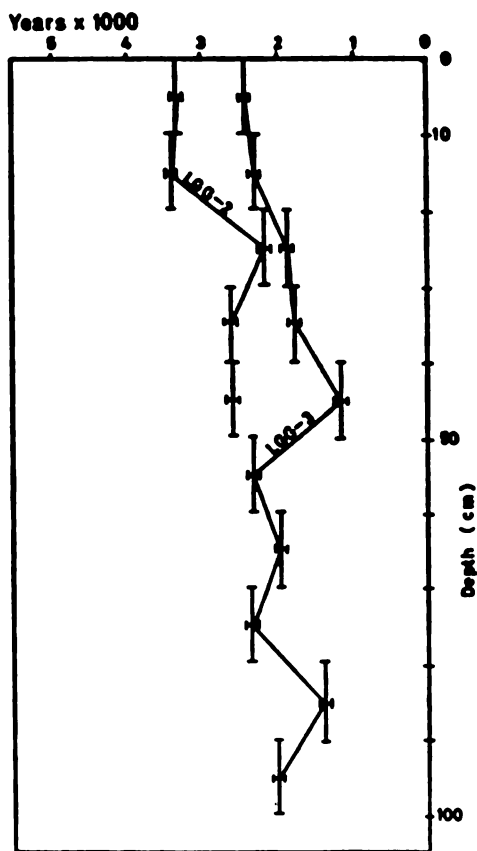


Fig. 2. Loch Goil cores LGG-2 and LGG-3

sedimentation rate greater than 0.30 mm y^{-1} . In addition it is possible that Loch Goil surface sediment losses and disturbances are higher than those of Gareloch surface sediments during coring process itself, since Loch Goil sediments are less consolidated i.e. have higher porosities than Gareloch sediments.

For the upper 35 cm of the Gareloch sediment and similarly for the upper 25 cm sediment depth of the Loch Goil sediment LGG-2, no classical sedimentation rate based on decay can be calculated from the ^{14}C data. In addition, X-ray analysis shows „worm holes“ contributing to disturbance of the top 4—5 cm sediments in Loch Goil. However, accepting the industrial era sedimentation rate calculated by the ^{210}Pb method⁴ of 1.75 mm y^{-1} for Gareloch and 1.25 mm y^{-1} for Loch Goil, it is possible to estimate the approximate date of each ^{14}C in-

version point in cores GLG-2 and LGG-2 and LGG-2. Thus the increased radiocarbon ages in the upper layers of these sediments imply an admixture of excess fossil carbon in recent sediments which, according to the above ^{210}Pb sedimentation rates, commenced about 200 years ago in both lochs. An approximate transition age of 200 years is in excellent interval agreement and is consistent with the increase in industrial activities in the mid — 18th century⁵. Therefore, excess fossil carbon in the Clyde sediments was presumably mobilized by industrial activity, which in turn can be traced to ~ 200 years ago in this area. Thus the ^{14}C profiles in Gareloch and Loch Goil are consistent with a sedimentation model involving a natural sedimentation rate for both lochs in excess of 0.30 mm y^{-1} . Furthermore, it is clear that in these areas sedimentation rates have not been totally dominated by the industrial component as has been recorded elsewhere.

Besides suggesting an approximate timescale of sedimentary processes, the ^{14}C data have their major application in assessment of the relative contributions of natural and fossil carbon to the organic fraction of any sediment sample. It is a major characteristic of the ^{14}C data that ages for the deeper (pre-industrial) sediment samples are anomalously old. This implies a significant natural source of fossil organic carbon in the area. It would therefore be of some value to quantify the total fossil organic carbon pollution of the sediments and, if possible, to distinguish recent anthropogenic and natural components of this input. Thus fossil carbon indices have been calculated based firstly on the assumption that „uncontaminated“ surface sediment should ideally have the same ^{14}C activity as the natural atmosphere ($\Delta=0$) and, secondly on the assumption that such sediments should have an initial activity corresponding to the natural ^{14}C activity of surface ocean waters ($\Delta = -55\%$)⁶. These two sets of indices provide an overall assessment of total fossil organic content of the sediments i.e. both natural and artificial. A third set of indices was then calculated to assess the relative contribution of anthropogenic and natural fossil carbon inputs. Thus if the ^{14}C dates for depth below 35 cm for Gareloch and 25 cm for Loch Goil sediments are considered free from the industrial contributions which contaminate the upper sediment layers, an assessment of the natural (but fossil carbon contaminated) ^{14}C ages of recent sediments can be made. Extrapolation from 35 cm depth for the Gareloch sediment core, or simply taking the mean value of ^{14}C ages below 35 cm, enables a natural surface sediment radiocarbon age of 4710 y. B.P. to be estimated (Fig. 1). This age of surface sediment can not be directly measured since it is masked by the anthropogenic effect on the upper recent sediment samples. The sediment surface of core LGG-2 similarly shows a natural radiocarbon age of 1690 y B.P. (Fig. 2), again by extrapolating from 25 cm sediment depth to the surface. Since these ages are considerably higher than zero, fossil organic carbon of natural origin must be mixed with the sediment. The major fraction of the organic carbon in these sediments originated from two sources, namely primary production and detrital flux. This organic fossil carbon is probably mobilized from glacial marl by erosion of coastal cliffs and coal. The latter detrital flux of fossil carbon is certainly present in the area. Total dissolution of deep sediments by classical strong acid methods is repeatedly unsuccessful, a fine black particulate precipitate remaining. This resistant fraction resembles coal dust and indeed has a carbon content of 60—70%. The Clyde area is well known for its outcrops of coal seams, macroscopic „sea coal“ being regularly beached or trawled. It seems reasonable to assume, therefore, that the anomalously high natural ^{14}C ages for Clyde sediments reflect fossil inputs from such sources.

The calculation of fossil carbon indices was performed via the following equation:

$$\Delta_{\text{obs.}} = \frac{x}{100} (\Delta_{\text{fossil}}) + \frac{100-x}{100} (\Delta_{\text{nat}})$$

where x denotes the percentage of fossil carbon in any sample of measured (observed) ^{14}C content $\Delta_{\text{obs.}}$ (‰). $\Delta_{\text{nat.}}$ (‰) is the idealized ^{14}C content in surface sediments assuming either a) no fossil carbon contribution, as might be expected in other areas, ($\Delta = 0$ or -55‰) or alternatively b) that the natural surface age is free from anthropogenic input (i.e. extrapolated from deep layers, Δ variable between lochs). According to the calculation Gareloch shows a higher percentage of fossil carbon with average values GLG ($\Delta = 0$) $= 52\text{‰}$, GLG ($\Delta = -55\text{‰}$) $= 50\text{‰}$ and GLG (Δ_{nat}) $= 14\text{‰}$. From these results it is obvious that 36–38% is naturally derived fossil carbon and only 14% is pollution derived old carbon. Loch Goil with average values LGG ($\Delta = 0$) $= 32\text{‰}$, LGG ($\Delta = -55\text{‰}$) $= 28\text{‰}$ and LGG (Δ_{nat}) $= 5\text{‰}$, appears less polluted than Gareloch. Indeed, Loch Goil sediments show only 1.5 pollution derived fossil carbon. Gareloch is nearer to the Clyde River system and has a mean total suspended solid level of 3.2 mg l^{-1} composed of equal concentrations of organic and inorganic materials⁷. Loch Goil has, however, a mean total suspended solid content⁷ of 1.4 mg l^{-1} and the concentration of inorganic material⁷ $\sim 1 \text{ mg l}^{-1}$. It appears that the three times greater organic specific flux for Gareloch compares well with the observed enrichment in the sediment. As expected, Gareloch which is nearest to the Clyde River shows in absolute terms the highest fossil carbon pollution.

ИЗВОД

РАДИОУГЉЕНИК КАО ОБЕЛЕЖИВАЧ ЗАГАЂИВАЊА УРБАНЕ СРЕДИНЕ

НИНА Д. ДРНДАРСКИ*

Одсек за хемију, Универзитет у Глазгову, Глазгов, В. Британија

На ушћу реке Клајд (Шкотска) огромне количине фосилног угљеника из разних горива и индустријског отпадног материјала налазе се тако да разблажују природне концентрације радиоугљеника и дају абнормално старе датуме за површинске слојеве седимената. Анализа седимената радиоугљениковом методом омогућава процењивање индекса загађивања органским материјама у области ушћа реке Клајд које укључује систем од неколико сланих језера. Одабрана су два језера за проучавање, Герлох и Лох Гоил, због специфичне шеме загађивања. Тачке инверзије код профила концентрација ^{14}C према дубини седимента су конзистентне са првим историјским подацима о развоју индустрије у овој области од пре око 200 година (половина 18. века). Присуство природног фосилног угљеника у овој области је такође евидентно.

(Примљено 12. децембра 1977; ревидирано 3. августа 1978)

* Садашња адреса: Адмирала Генрата 10, 11000 Београд.

REFERENCES

1. N. D. Drndarski, *Ph. D. Thesis*, University of Glasgow, 1977
2. N. D. Drndarski, *Glasmik Hem. društva Beograd*, **43**, 199 (1978)
3. N. D. Drndarski, *Ibid.*, **43**, 641 (1978)
4. S. D. Swan, A. B. MacKenzie, W. Jack, M. S. Baxter, *3rd European Geophys. Soc. Meeting* Amsterdam, 1976
5. I. M. M. MacPhail, „*A Short History of Dumbartonshire*“, Bennett and Thompson, Dumbar-ton 1961
6. W. S. Broecker, S. Gerard, M. Ewing, C. B. Heezen, *J. Geophys. Res.*, **65**, 2903 (1960)
7. T. M. Leatherland, personal communication (1977).

NOTE

RADIOCARBON DATE AND REPRODUCIBILITY OF COUNTING

NINA D. DRNDARSKI*

Chemistry Department, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Great Britain

(Received 12 December 1977; revised 20 July 1978)

Ten replicate samples of a wood piece approximately 5000 years old were processed in the standard way and its age evaluated by ^{14}C counting. Statistical analysis shows that the error associated with the age exceeds the counting error alone. The appropriate $\pm 1\sigma$ error term would be 43, 214, and 427 years for samples of radiocarbon ages of 1000, 5000, and 10,000 years respectively.

Generally, radiocarbon dates are reported in the form of $\Delta \pm \sigma$ (or age \pm error). Δ represents the per mille difference in radiocarbon activity between sample and and reference standard, after appropriate correction for isotope fractionation ($\delta^{13}\text{C}$). (Fractionation can occur both in nature and during the various stages of laboratory preparation of the counting gas if the chemical yields are significantly less than 100%) σ is the statistical counting error i.e. one standard deviation. If The successive sample count rates differ by $> 2\sigma$, further counting is performed until there is agreement within the specified error limits. The errors on $\delta^{14}\text{C}$ (activity not corrected for isotope fractionation) and Δ expressed at the $\pm 1\sigma$ confidence level are based on the sample activity A_{SM} , statistical uncertainty of sample background σ_{SM} , reference standard activity A_{MD} , statistical uncertainty of reference standard activity σ_{MD} and on the precision of each $\delta^{13}\text{C}$ measurement via the following equations given by Callow et al.¹:

$$\sigma(\delta^{14}\text{C}) = \frac{10^3 A_{SM}}{0.95 A_{MD}} \left[\left(\frac{\sigma_{SM}}{A_{SM}} \right)^2 - \left(\frac{\sigma_{MD}}{A_{MD}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

and

$$\sigma(\Delta) = \pm \left[\left(1 - \frac{(2\sigma^{13}\text{C} + 50)}{1000} \right)^2 \sigma^2(\delta^{14}\text{C}) + 4 \left(1 + \frac{\delta^{14}\text{C}}{1000} \right)^2 \sigma^2(\delta^{13}\text{C}) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Thus, the error term usually expresses the uncertainty associated with the counting procedure only, with further contribution to the overall error from experimental uncertainties being neglected. Furthermore, radiocarbon ages are normally quoted in years B.P. (before present) the present being by convention taken as 1950.

To estimate the contribution from the non-counting experimental error, ten identical samples were separated from the same sequence of Ynyslas pine ^{2,3} (Ys - R - 1) and finely

* Present address: Admirala Geprata 10, YU-11000 Belgrade

divided to sawdust in order to obtain homogeneous wood replicate sample. The laboratory preparation of the replicate sample counting gas (CO_2) was performed as it has been previously described^{3,8}. Replicate samples were counted intermittently (each sample counted four times at least). Thus experimental data may be applied to gross sample activities only if counting conditions remain constant both during and between individual counting periods. The results are shown in the Table.

TABLE
Replicate data

Code	$\delta^{13}\text{C}$ ± 0.05 (o/oo)	$\delta^{14}\text{C}$ ± 1.6 (o/oo)	$\Delta \pm 1.6$ (o/oo)	Age ± 1.6 (y)
RA-1	-31.03	-469 \pm 9.0	-463 \pm 9.0	4992 \pm 138
RA-2	-31.31	-488 \pm 9.0	-481 \pm 9.0	5273 \pm 141
RA-3	-30.46	-448 \pm 11.0	-442 \pm 11.0	4684 \pm 155
RA-4	-30.73	-478 \pm 9.0	-472 \pm 8.8	5133 \pm 135
RA-5	-30.32	-416 \pm 9.0	-446 \pm 8.7	4742 \pm 126
RA-6	-32.93	-464 \pm 9.3	-455 \pm 9.0	4879 \pm 139
RA-7	-30.81	-439 \pm 9.8	-433 \pm 9.7	4554 \pm 133
RA-8	-33.38	-464 \pm 9.0	-454 \pm 8.6	4869 \pm 128
RA-9	-29.49	-460 \pm 8.7	-455 \pm 8.7	4874 \pm 128
RA-10	-32.98	-465 \pm 8.7	-456 \pm 8.7	4897 \pm 129

The results of a series of replicate sample (R) analyses have shown that for this laboratory there is a significant contribution to the overall error due to experimental factors, such as errors in a) sample selection and preparation b) pressure and temperature readings and c) working voltage optimization. Therefore the total error $\sigma_{\text{tot.R}}$ including the experimental uncertainties $\sigma_{\text{exp.R}}$ and counting errors $\sigma_{\text{count.R}}$ is expressed as follows:

$$\sigma_{\text{tot.R}}^2 = \sigma_{\text{exp.R}}^2 + \sigma_{\text{count.R}}^2$$

where

$$\sigma_{\text{tot.R}} = \left[\frac{(\bar{x} - x_i)^2}{n-1} \right]^{1/2}$$

and

$$\sigma_{\text{count.R}} = \left[\frac{\sigma_{c1}^2 + \sigma_{c2}^2 + \dots + \sigma_{cn}^2}{n} \right]^{1/2}$$

where $\sigma_{\text{tot.R}}$ represents in fact the standard error of the mean \bar{x} , x_i is the individual count rate, while $n - 1$ stands for the number of counting reduced for one degree of freedom (mean). Thus, for the replicate samples it was found that $\bar{\Delta}_R \pm \sigma_{\text{tot.R}}$ which is numerically -45.56 ± 1.41 (%), and similarly that $\bar{T}_R \pm \sigma_{\text{tot.R}}$ (y.) is given by

$$4890 \pm 209 \text{ y.}$$

Thereafter the experimental error $\sigma_{\text{exp.R}}$ was calculated from $1.41^2 = \sigma_{\text{exp.R}}^2 + 0.914^2$ (%). Thus $\sigma_{\text{exp.R}}$ equals 1.07 % and 160 y. respectively. It should be

noted that any inhomogeneity in the replicate samples gives rise to an apparent but unreal analytical error. Therefore the $\sigma_{\text{exp.R}}$ quoted here represent maximum estimates. Since the replicate wood material was thoroughly ground and mixed prior to sampling, it seems likely that these estimates are realistic. Subsequently, the total error for any sample $\sigma_{\text{tot.SM}}$ can be calculated according to

$$\sigma_{\text{tot.SM}} = \left[\left(\frac{\sigma_{\text{exp.R}}}{\Delta} \Delta_{\text{SM}} \right)^2 + \sigma_{\text{count.SM}} \right]^{1/2}$$

A discrepancy between different laboratories is also possible. It shows perhaps that the experimental error can not be generalized. Nor can the additional error be attributed entirely to inhomogeneity of samples since the $\sigma_{\text{exp.R}}$ values differ between systems. Rather the discrepancy most certainly must be due to differences in sample pretreatment as well as in vacuum line procedures. Indeed for the same replicate sample Ys - R - 1 the results reported by the other Glasgow laboratory⁴ which is based on the liquid scintillation method were -45.51 ± 0.58 (‰) i.e.

$$4857 \pm 87 \text{ y.}$$

with an experimental error $\sigma_{\text{exp.R}}$ estimated to be 0.55‰ and 79 y. respectively.

Thus, from this research, appropriate 1σ error terms would be ± 43 , ± 214 and ± 427 years for samples of radiocarbon ages of 1000, 5000 and 10,000 years respectively. It is highly suspect therefore to attribute high precision to dates on cereals etc. on the assumption that these involve less uncertainty than wood which generally has significant time lag between growth and final use. Thus the results presented here strongly support the view that radiocarbon dates be accorded increased error terms.

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ СТАРОСТИ РАДИОУГЉЕНИКОВОМ МЕТОДОМ И РЕПРОДУКТИВНОСТ БРОЈАЊА

НИНА Д. ДРЕЦАРСКИ

Хемијски одсек, Универзитет у Глазгову, В. Британија

Генерално, радиоугљеникови подаци се представљају у облику $\Delta \pm \sigma$ (или година старости \pm грешка). Израз за грешку обично одржава стандардну девијацију у вези са бројачком процедуром, занемарујући остале додатне експерименталне грешке. На основу статистичке анализе низа понављаних огледа са одговарајућим узорком, израчунато је да се узорцима чије је радиоугљенична старост 1000, 5000 и 10 000 година треба да припише тотална грешка од ± 43 , ± 214 и ± 427 година.

(Примљено 12. децембра 1977; ревидирано 20. јула 1978)

REFERENCES

1. W. J. Callow, M. J. Baker, I. Hassall, *6th International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating*, Pullman, 1965, p. 393
2. N. D. Drndarski, *Ph. D. Thesis*, University of Glasgow, 1977
3. N. D. Drndarski, *Glasmik Hem. društva Beograd*, **43**, 199 (1978)
4. J. A. Campbell, personal communication (1977).

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités de Belgrade, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемичког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд, Југославија.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Београд, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFA NOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, Đ. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆO, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENČ-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

Éditeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 494, 11001 Belgrade

САДРЖАЈ

<i>Ш. Бармаји, М. Басић, Ј. Јовановић, М. Ј. Гашић, М. Spiteller и D. M. Piatak: 7-Окостероли из хексакорала <i>Cladocora cespitosa</i> и уља репице <i>Brassica napus</i>*</i>	567
<i>М. Шабан. Ш. Бармаји, Д. М. Пицак и М. Ј. Гашић: Хемијско проучавање корала Јадранског Мора*</i>	573
<i>В. Н. Ванђел, М. Д. Јанић, М. И. Милосављевић, В. Т. Бермановић и А. С. Белинео: Имобилизација глукоамилазе. I. Оклудовање глукоамилазе у полиакриламидни гел*</i>	579
<i>С. П. Смиљански и Љ. Д. Мајданац: Понашање глукуроноксилана у алкалним и кисело-алкалним процесима*</i>	585
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић: Кинетика електрохемијског таложења и растварања литијума у растворима литијум-перхлората у пропилен-карбонату</i>	591
<i>У. Б. Миоћ и С. В. Рибникар: Карбамати нижих алифатичних амина у недисоцирајућим растварачима. I. Вибрациони спектри*</i>	603
<i>Ј. С. Добросављевић и В. Г. Антонијевић: Спектрохемијска анализа античке бронзе</i>	613
<i>Б. Д. Вучуровић и М. С. Јовановић: Кулометријска титрација органских киселина у неводеним растворима уз биамперометријску индикацију завршне тачке. Појединачно одређивање киселина</i>	621
<i>Б. Д. Вучуровић и М. С. Јовановић: Ефекат поларизације бизмUTOвог пара електрода на облик биамперометријских титрационих кривих</i>	629
<i>Н. Д. Дрндарски: Радиоугљеник као обележивач загађивања урбане средине*</i>	635
<i>Н. Д. Дрндарски: Одређивање старости радиоугљениковом методом и репродуктивност бројања (Белешка)*</i>	641

* На страном језику

CONTENTS

<i>Š. Đarmati, M. Bastić, J. Jovanović, M. J. Gašić, M. Spiteller, and D. M. Piatak: 7-Oxosterols from Marine and Plant Sources</i>	567
<i>M. Šaban, Š. Đarmati, D. M. Piatak, and M. J. Gašić: A Chemical Study of Adriatic Sea Corals. II</i>	573
<i>V. H. Vandel, M. D. Janić, M. Milosavljević, V. Đermanović, and A. S. Gelineo: Immobilization of Glucoamylase. I. Entrapment of Enzyme in the Polyacrylamide Gel</i>	579
<i>S. P. Smiljanski and Lj. D. Majdanac: Behaviour of Glucuronoxylan in Alkaline and Acid — Alkaline Processes</i>	585
<i>O. Ž. Pavlović and M. V. Vojnović: Kinetics of Electrochemical Deposition and Dissolution of Lithium in Solutions of Lithium Perchlorate in Propylene Carbonate*</i>	591
<i>U. B. Mioč and S. V. Ribnikar: Carbamates of the Lower Aliphatic Amines in Aprotic Solvents. I. Vibrational Spectra</i>	603
<i>J. S. Dobrosavljević and V. G. Antonijević: Spectrochemical Analysis of Antique Bronze*</i>	613
<i>B. D. Vučurović and M. S. Jovanović: Coulometric Determination of Organic Acids in Non-Aqueous Solutions Using Biamperometric End-Point Detection. Determination of Separate Acids*</i>	621
<i>B. D. Vučurović and M. S. Jovanović: Influence of Polarization of the Bismuth Electrode Pair on the Shape of Biamperometric Titration Curves*</i>	629
<i>N. D. Drndarski: Radiocarbon as a Tracer of Urban Pollution</i>	635
<i>N. D. Drndarski: Radiocarbon Date and Reproducibility of Counting (Note)</i>	641

* In Serbo-Croatian with English Abstracts

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

As. Sci.
SD
1
577

Српско хемичко друштво.

GHD BAX 43 (10) 645-740 (1978)
YU-ISSN 0017-094



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕСКА 10 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

Гласник Хемичкој друштва Београд је гласило Српској хемичкој друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетској у Београду, Новом Саду и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузета и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЈЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, В. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦИ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РВКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦИ-ПОПОВИЋ, М. ВЕЛАП и В. ШЕВЉАНОВИЋ

SYNTHESES OF SOME 3 β -ACETOXY-5-HYDROXY-STEROIDS
 CONTAINING DIFFERENT SUBSTITUENTS AT POSITION 17

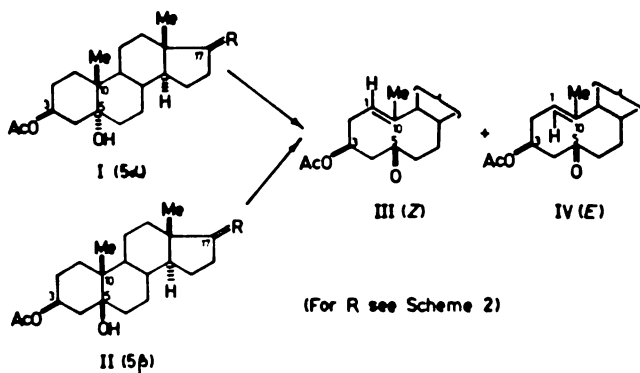
LJUBINKA LORENC*, ZORKA MAKSIMOVIĆ, RISTO BOŽINOV, VLADA PAVLOVIĆ,
 IVAN JURANIĆ and MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, and Institute of Chemistry,
 Technology and Metallurgy, Belgrade

(Received 3 October 1978)

A number of 3 β -acetoxy-5-hydroxy-steroids in the 5 α (A,B-*trans*) and 5 β (A,B-*cis*) series, containing different substituents at C(17) (I and II, *a-c*), have been synthesized according to the general reaction sequence (Scheme 2) involving conversion of 3 β -acetoxy- or 3 β -hydroxy-5-olefinic steroids (V) to the corresponding 5 α , 6 α - and 5 β , 6 β -epoxy compounds (VI and VII) by means of peracids (the β -epoxides (VII) being also obtainable indirectly from (V) via the α -epoxides (VI); Scheme 4), followed by reductive opening of the oxirane ring in these epoxides with lithium aluminium hydride and acetylation of the 3-hydroxyl group in the resulting 3 β , 5 α - and 3 β , 5 β -diols (VIII and IX). The ¹H-NMR spectra of these compounds and of other intermediates, such as 5 α -androstane-3 β ,5,6 β -triol 3,6-diacetate (XIII d) and triacetate (XIV d), are discussed.

In order to study the effect of configuration at C(5) and the influence of remote substituents (i.e. „long range“ effects) on the ease and stereochemical course of the oxidative 5,10-fragmentation of 5-hydroxy-steroids (I and II, Scheme 1), a reaction which involves cleavage of the C(5)—C(10) bond and formation



Scheme 1

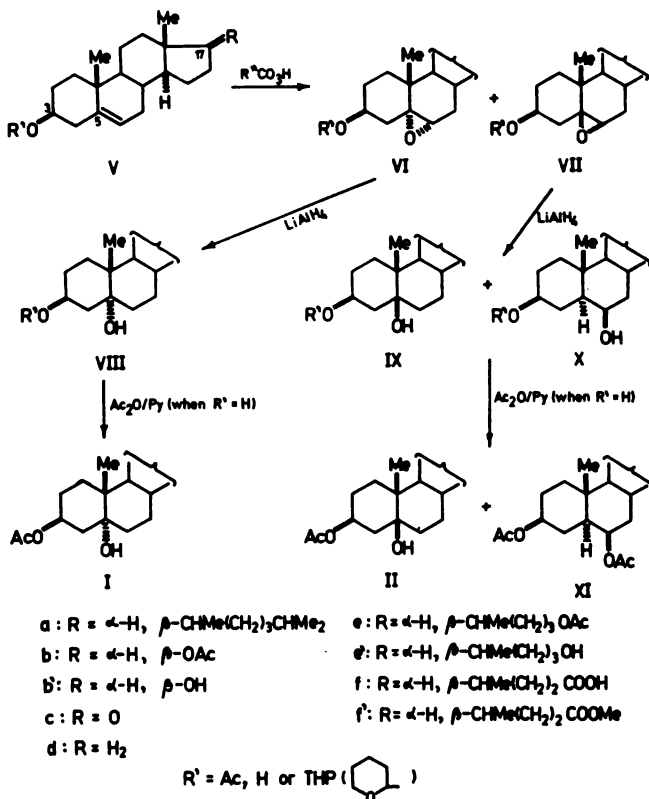
of ten-membered ring containing (*Z*)- and (*E*)-1(10)-olefinic 5,10-*seco*-steroid derivatives (III and IV)¹⁻³, 5 α - and 5 β -alcohols (I and II) with different substituents (R) at C(17) were required as substrates.

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The following 17-substituted and 17-unsubstituted 3 β -acetoxy-5-hydroxy-steroids (I and II, Scheme 2) were considered to be convenient substrates for the investigation of this type of fragmentation:

— In the 5 α (i.e. A/B-*trans*) series (I): 5 α -cholestane-3 β ,5-diol 3-acetate (Ia), 5 α -androstane-3 β ,5,17 β -triol 3,17-diacetate (Ib), 3 β ,5-dihydroxy-5 α -androstane-17-one 3-acetate (Ic), 5 α -androstane-3 β ,5-diol 3-acetate (Id), 5 β -cholane-3 β ,5,24-triol 3,24-diacetate (Ie);

— In the 5 β (i.e. A/B-*cis*) series (II): 5 β -cholestane-3 β ,5-diol 3-acetate (IIa), 5 β -androstane-3 β ,5,17 β -triol 3,17-diacetate (IIb), 3 β ,5-dihydroxy-5 β -androstane-17-one 3-acetate (IIc), 5 β -androstane-3 β ,5-diol 3-acetate (IID).

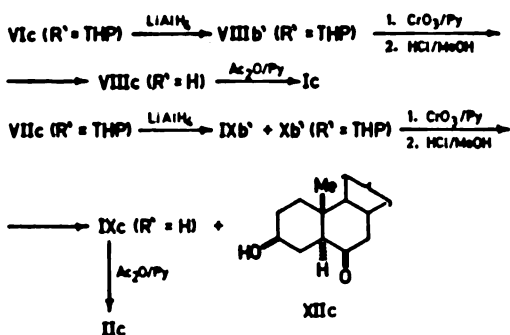


Scheme 2

With the exception of 5 β -cholestane-3 β ,5-diol 3-acetate (IIa), which was obtained from 4 β ,5-epoxy-5 β -cholestan-3 β -ol acetate by lithium aluminium hydride reduction and subsequent acetylation of the 3 β -hydroxyl group, all the alcohols mentioned above were synthesized according to the reaction sequences outlined in Scheme 2. Epoxidation of the 3 β -acetoxy- or 3 β -hydroxy-5-olefinic steroids (V, R' = Ac or H) with peracids (monoperphthalic or 3-chloroperbenzoic acid) afforded in high yield the corresponding 5 α , 6 α - and 5 β , 6 β -epoxy compounds (VI and VII, R' = Ac or H), which were separated and subjected to reduction

with lithium aluminium hydride*. In the case of the α -epoxides (VI, R' = Ac or H), the reductive opening of the oxirane ring was regioselective [i.e. attack of hydride took place exclusively at C(6)]⁴ and gave as only product the 3 β ,5 α -diols (VIII, R' = H), which were converted by acetylation of the 3 β -hydroxyl group to the corresponding 3 β -acetoxy-5 α -hydroxy-steroids (I). In contrast to the α -epoxides (VI, R' = Ac or H), the 5 β ,6 β -epoxy compounds (VII, R' = Ac or H) were not reduced regioselectively by lithium aluminium hydride [attack of hydride taking place at both C(6) and C(5)]⁴, but afforded mixtures of the 3 β ,5 β -diols (IX, R' = H) and the isomeric 3 β ,6 β -dihydroxy-5 α -steroids (X, R' = H) (in variable ratios depending upon the epoxide reduced), from which the required 5 β -alcohols, either as the 3 β ,5 β -diols (IX, R' = H) or (upon acetylation) as the final 3 β -acetoxy-5 β -hydroxy compounds (II), could be separated by column chromatography and/or crystallization.

In the synthesis of 3 β ,5-dihydroxy-5 α -androstan-17-one 3-acetate (Ic) and 3 β ,5-dihydroxy-5 β -androstan-17-one 3-acetate (IIc), the 3 β -hydroxyl group in the 5 α ,6 α - and 5 β ,6 β -epoxy-17-ketones (VIc and VIIc, R' = H) was first protected by conversion to the 3 β -(2'-tetrahydropyranyl)oxy group (VIc and VIIc, R' = THP). Lithium aluminium hydride effected reductive opening of the oxirane ring in these epoxides (Scheme 3) as described above (for the epoxy compounds

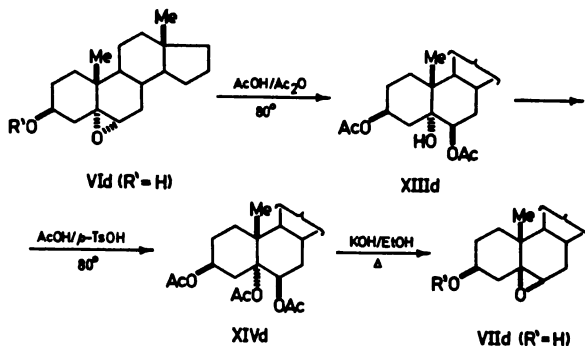


Scheme 3

VI and VII with the 3 β -acetoxy- or 3 β -hydroxyl group), and reduced also the 17-oxo group to the 17 β -hydroxyl group, so that the α -epoxide (VIc, R' = THP) was converted to the 5 α ,17 β -diol (VIIIb', R' = THP), and the β -epoxide (VIIc, R' = THP) to a mixture of 5 β ,17 β -diol (IXb', R' = THP) and 6 β ,17 β -diol (Xb', R' = THP). Reoxidation to 17-one followed by deetherification at C(3) afforded, in the case of the 5 α -alcohol (VIIIb', R' = THP, Scheme 3), the 17-oxo-3 β ,5 α -diol (VIIIc, R' = H), which was acetylated to give the required 3 β -acetoxy-17-oxo-5 α -ol (Ic). The same procedure (i.e. reoxidation and deetherification) applied to the mixture of the 5 β - and 6 β -alcohols (IXb' + Xb', R' = THP, Scheme 3) gave 17-oxo-3 β ,5 β -diol (IXc, R' = H) and 3 β -ol-6,17-dione (XIIc, which were separated by column chromatography, and the diol (IXc, R' = H) converted by acetylation to the required 3 β -acetoxy-17-oxo-5 β -ol (IIc).

* The α -epoxides (VI) were usually the major products of epoxidation of olefins (V) with peracids.

5,6 β -Epoxy-5 β -androstan-3 β -ol (VIIId, R' = H), necessary for the synthesis of 5 β -androstan-3 β ,5-diol 3-acetate (IIId), could not be obtained in sufficiently high yield by direct epoxidation (with peracids) of 5-androsten-3 β -ol (Vd, R' = H). Therefore, it was prepared, as shown in Scheme 4, from the corresponding 5 α ,6 α -epoxide (VIId, R' = H) [which was obtained as the major product of direct epoxidation of (Vd, R' = H)], by opening of the oxirane ring by means of acetic acid-acetic anhydride, followed by acetylation of the 5 α -hydroxyl group in the so formed 3 β ,5 α ,6 β -triol 3,6-diacetate (XIIIId), and reclosure of the oxirane ring, but now as the 5 β ,6 β -epoxide, by treatment of the triacetate (XIVd) with ethanolic potassium hydroxide (XIVd \rightarrow VIIId, R' = H)*.



Scheme 4

It is of interest to note (Scheme 5) that, whereas in 5-androstan-3 β ,5,6 β -triol 3,6-diacetate (XIIIId) the NMR resonance signal of the equatorial α -proton at C(6) (which holds a β -acetoxyl group) is centered normally at δ 4.76, upon acetylation of the axial 5 α -hydroxyl group, i.e. in 5 α -androstan-3 β ,5,6 β -triol triacetate (XIVd), this 6 α -proton is deshielded by the 5 α -acetate carbonyl and its signal is displaced downfield by about 1.2 ppm, its position being at δ 5.93. The same difference in the position of the chemical shift of the equatorial α -proton at C(6) is also observed (Scheme 5), as reported and explained previously⁵ and now confirmed, in the case of 5 α -cholestan-3 β ,5,6 β -triol 3,6-diacetate (XIIIa) (normal position) and its 5 α -acetate ester (XIVa)** (downfield displacement). Besides, the resonance signal of the equatorial α -proton of the H₂C(4) group is similarly displaced downfield (Scheme 5) by the axial 5 α -acetoxyl group (again deshielding effect of the 5-acetate carbonyl), its position being at δ 2.85–2.87 in the triacetates (XIVa) and (XIVd), whereas in the corresponding 5 α -ols (XIIIa) and (XIIIId) it lies within the methylene envelope in the absorption region δ 1–1.8.

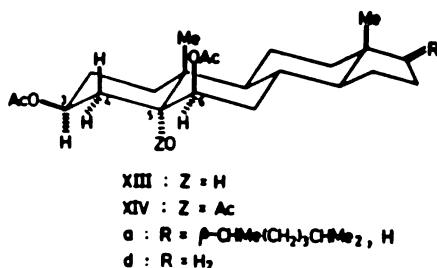
The opposite situation regarding the signal of the axial α -proton at C(3) (which also bears a β -acetoxyl group), namely its normal position (δ 4.75–4.76)

* Other 5 β ,6 β -epoxy steroids (VII) could also be obtained from the corresponding α -epoxides (VI) by this reaction sequence (Scheme 4).

** The 5 α -cholestan-3 β ,5,6 β -triol 3,6-diacetate (XIIIa)⁶ and triacetate (XIVa)⁷ were prepared in the same way as described below (see Experimental) for the corresponding 5 α -androstan derivatives (XIIIId) and (XIVd). Complete NMR data of these compounds are given in Experimental.

when the axial 5 α -substituent is acetoxy (in XIVa and XIVd) and considerable downfield displacement (δ 5.20—5.21) when this substituent is 5 α -hydroxyl (in XIIIa and XIIId), has been discussed previously⁸ (Scheme 5).

Due to the influence of the axial 5 α -hydroxyl group, in the ¹H-NMR spectra of the 3 β ,5 α -diols (VIII, R' = H) and their 3-acetates (I), the resonance of the axial 3 α -proton is, as expected⁸, displaced downfield (relative to the 3 α -proton signal of the corresponding 5 α -unsubstituted compounds), and is located at about δ 4.1 in the diols (VIII) and δ 5.15—5.2 in the 3-acetates (I), with a half-band width ($W/2$) of 18—22 Hz⁸ (see Experimental). In the 3 β ,5 β -diols (IX, R' = H) and their 3-acetates (II), the chemical shift of the equatorial 3 α -proton is not



¹ H-NMR Chemical Shifts (in δ ppm values)			
Compound	H _{ax-C3} -C3 ^{a)}	H _{ax-eq-C3} ^{b)}	H _{ax-eq-C17} ^{c)}
XIIIa	5.20	4.75	c)
XIVa	4.75	5.92	2.05 ^{d)}
XIII d	5.21	4.76	c)
XIV d	4.76	5.93	2.07 ^{d)}

a) m, $W/2$ 18-20 Hz.
 b) m, $W/2$ 4.5-5 Hz.
 c) Position not detectable, since within the methylene envelope, in the region δ 1-1.8.
 d) dxd, $J_{gem} \sim 14$ Hz, $J_{3ax,4eq}$ 4-5 Hz.

Scheme 5

markedly affected by the equatorial 5 β -hydroxyl group⁸, its position being normal with respect to the 3 α -proton signal in the corresponding 5 β -unsubstituted compounds, i.e. in the region δ 4.15—4.2 for the diols (IX) and δ 5.15—5.3 for the 3-acetates (II), with a half-band width ($W/2$) of 7—8 Hz⁸ (see Experimental).

In the 5 α ,6 α -epoxides (VI, R' = H or Ac) the 6 β -proton signal is a doublet situated at δ 2.90—2.96, $J = 3.5$ —4 Hz⁹; in the 5 β ,6 β -epoxides (VII, R' = H or Ac) the 6 α -proton resonates also as doublet, but at lower field (δ 3.03—3.15) and with a smaller coupling constant ($J = 2.5$ —3 Hz)^{9*}. When R' = H, the signal of the 3 α -proton is located at about δ 3.9 for the α -epoxides (VI) and δ 3.7

* For complete NMR data of 5,6-epoxy steroids (VI) and (VII) see Experimental.

for the β -epoxides (VII); when $R' = \text{Ac}$, this 3α -proton resonates in the region of δ 4.9—5.05 for the α -epoxides (VI) and δ 4.8 for the β -epoxides (VII); in all cases the half-band width ($W/2$) is 18—22 Hz, indicating that in the β -epoxides (VII) the 3α -proton is also axially oriented. When compared to the respective 5α -unsubstituted compounds, it can be seen that the 3α -proton signal in the 3β -hydroxy- and 3β -acetoxy $5\alpha,6\alpha$ -epoxides (VI, $R' = \text{H}$ and Ac) is displaced downfield by 0.2—0.3 ppm^{9a}; however, this is not so in the case of the 3β -hydroxy and 3β -acetoxy $5\beta,6\beta$ -epoxides (VII, $R' = \text{H}$ and Ac), where the 3α -proton, being axial, resonates at higher field (by about -0.2 to -0.4 ppm) than the equatorial 3α -proton in the corresponding 3β -hydroxy- and 3β -acetoxy 5β -unsubstituted compounds.

According to our results, the downfield increment value (Δ ppm) for the signal position of the angular methyl group protons at C(19) due to the 5β -hydroxyl group should be 0.02—0.00 ppm⁸ (instead of the reported value of 0.08 ppm¹⁰), and that due to the $5\beta,6\beta$ -epoxy group 0.04 ppm^{9,11}; the $5\alpha,6\alpha$ -epoxy group causes an upfield displacement of the signal of the angular methyl protons at C(18), the increment being -0.04 ppm⁹. With these increment values and those due to other substituents, given previously^{10,11}, a good agreement between the calculated and observed chemical shifts for the methyl protons as C(18) and C(19) (of the steroid compounds described in this paper) were obtained (see Experimental).

Acknowledgement. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL*

Melting points are uncorrected. Optical rotations were measured at 20° in CHCl_3 solution, unless stated otherwise. $^1\text{H-NMR}$ spectra were obtained at 100 MHz with a Varian HA-100-D spectrometer in CDCl_3 solution, using TMS as internal standard; chemical shifts are reported in δ (ppm) values, and splittings (i.e. coupling constants J) in Hz (abbreviations: s — singlet d — doublet, t — triplet, q — quartet, m — multiplet, b — broad). IR spectra were determined on a Perkin-Elmer instrument, Model 337; ν_{max} are given in cm^{-1} units. Silica gel (0.05—0.2 mm) was used for preparative column chromatography. The separation of products was monitored by thin-layer chromatography on silica gel G (Stahl) with benzene-ethyl acetate (9:1, 7:3 or 1:1), detection being affected with 50% aqueous sulfuric acid. Light petroleum refers to the fraction boiling at 40—60°.

*Syntheses of 3 β -acetoxy-5-hydroxy-steroids (I and II)**.*

5 α -Cholestane-3 $\beta,5$ -diol 3-acetate (Ia). — This compound, m.p. 185°¹³, was prepared (according to Scheme 2) from cholesterol (Va, $R' = \text{H}$), via $5,6\alpha$ -epoxy- 5α -cholestan-3 β -ol (VIa, $R' = \text{H}$) and 5α -cholestane-3 $\beta,5$ -diol (VIIIa, $R' = \text{H}$), as described previously³. (NMR data for (Ia) and (VIIIa, $R' = \text{H}$) were given before⁸).

5 β -Cholestane-3 $\beta,5$ -diol 3-acetate (IIa). — This alcohol, m.p. 80—81°¹⁴, was obtained by the lithium aluminium hydride reduction of $4\beta,5$ -epoxy- 5β -cholestan-3 β -ol acetate, followed by 3-acetylation of the resulting 5β -cholestane-3 $\beta,5$ -diol (IXa, $R' = \text{H}$), as reported in the literature¹⁴. (NMR data for (IIa) and (IXa, $R' = \text{H}$) have been described previously⁸).

* We wish to thank Dr. R. Tasovac (Microanalytical Laboratory, Faculty of Science, Belgrade) for carrying out elemental microanalyses. Spectral determinations were performed (NMR) at Ciba-Geigy Limited, Basle, Switzerland (Dr. H. Fuhrer and Dr. G. Rist), and (IR) in the Laboratories for Instrumental Analysis, Faculty of Science, Belgrade (direction Prof. D. Jeremić).

** All known compounds had optical rotations in agreement with those reported in the literature. (For additional melting point and optical rotation values (of known steroid compounds described in this paper), with bibliographical data up to 1961, see reference 12).

5 α -Androstane-3 β ,5,17 β -triol 3,17-diacetate (Ib). — This hydroxy steroid, m.p. 181—182¹⁸, was synthesized (Scheme 2) from 3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy-5 α -androstane-17-one (VIc, R' = Ac), via 5 α -androstane-3 β ,5,17 β -triol (VIIIb', R' = H), according to published procedure¹⁸. IR (KBr) of (Ib): 3460, 1740, 1715, 1245 (b), 1030; NMR of (Ib): 0.78 (Me—18, s), 1.01 (Me—19, s), 2.01 and 2.05 (AcO at C-3 and C-17, two s), 4.64 (HC-17, t, $J = 7.5$ Hz), 5.22 (HC-3, bm, $\omega/2 = 22$ Hz).

5 β -Androstane-3 β ,5,17 β -triol 3,17-diacetate (IIb). — A solution of 3 β -acetoxy-5,6 β -epoxy-5 β -androstane-17-one (VIIC, R' = Ac)^{16,17,*} (11.1 g) in anh. diethyl ether (320 ml) was reduced with lithium aluminium hydride (4.5 g) in anh. diethyl ether (250 ml) (reflux 7 hours), to give, after the usual work up (hydrolysis at 0° by dropwise addition of water and 2*N* sulfuric acid), a mixture of products (IXb' + Xb', R' = H) which was acetylated with acetic anhydride (50 ml) in dry pyridine (100 ml) at room temperature for 48 hours. The resulting mixture was worked up in the usual way, i.e. treated portionwise at 0° with methanol (70 ml), concentrated in vacuo to a small volume, poured into crushed ice-water (150 g) containing conc. HCl (70 ml), the white solid filtered off, washed with water and dried. Recrystallization from methanol afforded 5 β -androstane-3 β ,5,17 β -triol 3,17-diacetate (IIb) (6.21 g, 49.4%), m.p. 138—139°, $[\alpha]_D^{25} = +42.4^\circ$ ($c = 0.95$); IR (KBr): 3540, 3440, 3330, 1730, 1720, 1250 (b), 1040; NMR: 0.78 (Me-18), 0.99 (Me-19, s), 2.04 and 2.08 (AcO at C-3 and C-17, two s), 4.67 (HC-17, t, $J = 8$ Hz), 5.27 (HC-3, m, $\omega/2 = 8$ Hz). (Found: C, 70.27; H, 9.35%. C₂₃H₃₄O₅ (392.52) requires: C, 70.37; H, 9.24%).

Saponification of this 5 β -alcohol (100 mg) with 5% methanolic potassium hydroxide (5 ml) at room temperature gave 5 β -androstane-3 β ,5,17 β -triol (IXb', R' = H), which was recrystallized from methanol (67 mg, 85.3%), m.p. 206—208°, $[\alpha]_D^{25} = +28.8^\circ$ ($c = 0.69$); IR (KBr): 3400, 1050. (Found: C, 73.77; H, 10.28%. C₁₉H₃₂O₃ (308.45) requires: C, 73.98; H, 10.46%).

3 β ,5-Dihydroxy-5 α -androstane-17-one 3-acetate (Ic). — A solution of 3 β -acetoxy-5,6 α -epoxy-5 α -androstane-17-one (VIc, R' = Ac)^{16,17,**} (8.00 g) in methanol (670 ml) was saponified for one hour at room temperature with 5% methanolic potassium hydroxide (40 ml); the resulting reaction mixture was neutralized with AcOH, concentrated in vacuo to a small volume and treated with water, affording, as precipitate, 3 β -hydroxy-5,6 α -epoxy-5 α -androstane-17-one (VIc, R' = H) (6.92 g, 98.4%), which was recrystallized from acetone-methanol (6.40 g, 91.5%), m.p. 228—230^{16,19}; IR (KBr): 3400, 1730, 1060, 1025¹⁹; NMR: 0.82 (Me-18, s), 1.09 (Me-19, s), 2.95 (HC-6, d, $J = 3.8$ Hz), 3.90 (HC-3, $\omega/2 = 22$ Hz)¹⁹.

To a solution of this epoxy-alcohol (6.20 g) in dry benzene (550 ml), freshly distilled dihydropyrene (18 ml) and *p*-toluenesulfonic acid (140 mg) were added and the mixture left at room temperature for 2—3 hours. After washing with aqueous NaHCO₃ and water, drying (Na₂SO₄) and removal (in vacuo) of benzene, 3 β -[(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy]-5,6 α -epoxy-5 α -androstane-17-one (VIc, R' = THP) was obtained (7.24 g, 91.6%), m.p. 151—154° (from acetone-methanol); IR (CCl₄): 1740, 1025. This product (6.99 g), in dry diethyl ether (200 ml), was reduced with 1.8 g of lithium aluminium hydride suspended in dry diethyl ether (120 ml); after refluxing for 2 hours, the ice-cooled reaction mixture was hydrolyzed with the calculated amount of water, filtered, washed with water, dried (Na₂SO₄) and evaporated (in vacuo) to dryness, affording 3 β -[(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy]-5 α -androstane-17-ol (VIIIb', R' = THP) (7.00 g, 99.1%), m.p. 153—155° (from acetone); IR (KBr): 3450, 1015. This ether (6.83 g), without further purification, was dissolved in dry pyridine (70 ml) and oxidized by addition (of this solution), at room temperature, to a stirred pyridine solution of CrO₃-pyridine complex [prepared by careful, portionwise addition of chromic anhydride (6.8 g) to stirred pyridine (70 ml), which was kept at 15—18° by external cooling (ice bath)]. After standing for 36 hours (at room temperature), the mixture was decanted and filtered, the precipitate washed well with methylene chloride, and the combined filtrates washed with several portions of a saturated aqueous solution of cupric sulfate (until no more change in color occurred) and with water. After drying (Na₂SO₄) and removal (in vacuo) of solvent, the crude product was hydrolyzed for 30 minutes at room temperature with a solution of conc. HCl (16 ml) in methanol (120 ml); the resulting mixture was diluted with water, the precipitate filtered off, washed with water (until neutral) and air-dried. In this way, 3 β ,5-dihydroxy-5 α -androstane-17-one (VIIIc, R' = H) was obtained (4.13 g, 77.5%), which was recrystallized from acetone-methanol (3.70 g, 69.4%), m.p. 276—278^{16,16,20}; IR (KBr): 3480, 3400, 1730, 1030.

* This 3 β -acetoxy-5 β ,6 β -epoxide (VIIC, R' = Ac), m.p. 184—185^{16,17}, and its 5 α ,6 α -diastereomer (VIc, R' = Ac), m.p. 222^{16,17}, were obtained by epoxidation of 3 β -acetoxy-5-androstane-17-one (Vc, R' = Ac) with monoperphthalic acid¹⁶. ¹H-NMR data of these epoxides are given below.

** See preceding footnote.

Acetylation of this diol (3.40 g) with acetic anhydride (25 ml) in pyridine (50 ml) at room temperature for 12 hours gave (after the usual work up, as described above in *Synthesis of IIb*) 3 β ,5-dihydroxy-5 α -androstane-17-one 3-acetate (Ic) (3.70 g, 95.6%), double m.p. 152—154° and 164—166° (from acetone-methanol)^{16,20,21}; IR (KBr): 3480, 3410, 1740, 1720, 1265, 1245, 1025; NMR: 0.87 (Me-18, s), 1.05 (Me-19, s), 2.01 (AcO-3, s), 5.15 (HC-3, bm, $w/2=20$ Hz)²¹.

3 α ,5-Dihydroxy-5 β -androstane-17-one 3-acetate (IIc). — A solution of 3 β -acetoxy-5,6 β -epoxy-5 β -androstane-17-one (VIIc, R'=Ac)^{16,17} (10.08 g) in methanol (240 ml) was saponified with 5% methanolic potassium hydroxide (40 ml) at room temperature for one hour, to give (after working up as described above in *Synthesis of Ic*) 3 β -hydroxy-5,6 β -epoxy-5 β -androstane-17-one (VIIc, R'=H) (8.56 g, 96.6%), m.p. 161—162° (from methanol)^{16,22}; IR (KBr): 3560, 3400, 1730, 1060, 1030; NMR: 0.84 (Me-18, s), 1.02 (Me-19, s), 3.10 (HC-6, d, $J=2.5$ Hz), 3.70 (HC-3, bm, $w/2=22$ Hz)¹⁹.

This epoxy-alcohol (8.24 g) in dry benzene (700 ml) was treated with dihydropyrene (30 ml) and *p*-toluenesulfonic acid (250 mg) at room temperature for 3 hours, affording (after working up as described above in *Synthesis of Ic*) 3 β -[(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy]-5,6 β -epoxy-5 β -androstane-17-one (VIIc, R'=THP) (10.50 g, $\approx 100\%$), m.p. 112—113° (from acetone-methanol); IR (KBr): 1735, 1025. Reduction of this product (9.40 g) in dry diethyl ether (400 ml) with lithium aluminium hydride (2.25 g) in dry diethyl ether (100 ml) (reflux 2—3 hours) gave (after working up as described above in *Synthesis of Ic*) a mixture of products (IXb'+Xb', R'=THP), which was oxidized with CrO₃ in pyridine and hydrolyzed with HCl-methanol as described above (in *Synthesis of Ic*). The acid solution, after hydrolysis, was concentrated (in vacuo), extracted with several portions of methylene chloride, and these were washed with aqueous NaHCO₃ and water, dried (Na₂SO₄) and evaporated (in vacuo) to dryness, leaving an oily residue which was chromatographed on silica gel (440 g). Elution with benzene-diethyl ether (68:32) gave 2.62 g (35.3%) of 3 β ,5-dihydroxy-5 β -androstane-17-one (IXc, R'=H), m.p. 182.5—183.5° (from acetone-methanol); IR (KBr): 3500, 3470, 1738, 1090, 1050; NMR: 0.88 (Me-18, s), 0.99 (Me-19, s), 4.23 (HC-3, m, $w/2=8$ Hz). (Found: C, 74.48; H, 9.76%. C₁₉H₃₀O₃ (306.43) requires: C, 74.47; H, 9.87%).

Elution with diethyl ether afforded 3 β -hydroxy-5 α -androstane-6,17-dione (XIIc) (3.39 g, 46%), m.p. 177—178° (from methanol)²⁰; IR (KBr): 3450, 1740, 1720, 1055; NMR: 0.79 (Me-19, s), 0.88 (Me-18, s), 3.60 (HC-3, bm, $w/2=18$ Hz).

Acetylation of 3 β ,5-dihydroxy-5 β -androstane-17-one (IXc, R'=H) (2.50 g) with acetic anhydride (25 ml) in dry pyridine (50 ml) at room temperature for 60 hours and working up of the resulting mixture as described above (in *Synthesis of IIb*), afforded 3 β ,5-dihydroxy-5 β -androstane-17-one 3-acetate (IIc) (2.644 g, 93%), m.p. 154—155° (from acetone-methanol), $[\alpha]_D^{25} = +118^\circ$ ($c=0.74$); IR (KBr): 3570, 3520, 1740, 1265, 1245, 1215, 1160, 1015; NMR: 0.88 (Me-18, s), 1.02 (Me-19, s), 2.09 (AcO-3, s), 5.26 (HC-3, m, $w/2=8$ Hz). (Found: C, 72.65; H, 9.38%. C₂₁H₃₂O₄ (348.47) requires: C, 72.38; H, 9.26%).

5 α -Androstane-3 β ,5-diol 3-acetate (Id). — A solution of 3 β -acetoxy-5-androsten-17-one (Vc, R'=Ac) (20.0 g) and hydrazine hydrate (80 ml of 85%) in ethylene glycol (400 ml) was heated one hour at 100° (temperature of the reaction mixture) with magnetic stirring, whereupon the starting material was completely converted to its hydrazone. The flask was cooled to room temperature and 75 g of potassium hydroxide (pellets) were added portionwise through the reflux condenser, which was then removed and the bath temperature raised slowly and carefully until the temperature inside the flask had reached 200° (about 2 hours) and most of the volatile material had distilled. The condenser was then reconnected (air cooling) and the temperature in the flask maintained at 200—210° for 5 hours. The reaction mixture was cooled and poured into crushed ice-water (about 1000 g) and conc. HCl (50 ml) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off, thoroughly washed with water and air-dried. 5-Androsten-3 β -ol (Vd, R'=H) was thus obtained, which after recrystallization from methanol (13.06 g, 78.6%) had m.p. 133—134°²³, $[\alpha]_D^{25} = -48^\circ$ ($c=0.89$, MeOH)²³; IR (KBr): 3400, 3240 1050 (d), 950, 810; NMR: 0.74 (Me-18, s), 1.04 (Me-19, s), 3.75 (HC-3, q, $J=7$ Hz), 5.42 (HC-6, m, $w/2=10$ Hz). (Found: C, 83.27; H, 11.14%. C₁₉H₃₀O (274.43) requires: C, 83.15; H, 11.02%).

To a stirred solution of this olefinic alcohol (4.48 g) in diethyl ether (300 ml) 3-chloroperbenzoic acid (3.45 g) was added portionwise at 20°. After two hours the reaction mixture was filtered (if necessary), washed with aqueous NaHCO₃ and water (until neutral), dried (Na₂SO₄) and evaporated to dryness under reduced pressure, to give a mixture of 5 α ,6 α - and 5 β ,6 β -epoxides (VIId+VIId, R'=H), which was twice recrystallized from methanol, affording, pure 5,6 α -epoxy-5 α -androstane-3 β -ol (VIId, R'=H), m.p. 154—155°²⁴⁻²⁶, $[\alpha]_D^{25} = -85^\circ$ ($c=0.78$, MeOH)^{25,26}; IR (KBr): 3420, 1050; NMR: 0.66 (Me-18, s), 1.06 (Me-19, s), 2.91 (HC-6, d, $J=4$ Hz), 3.87 (HC-3, bm, $w/2=22$ Hz)²⁶. (Found: C, 78.61; H, 10.36%. C₁₉H₃₀O₂ (290.43) requires: C, 78.57; H, 10.41%).

This α -epoxide (2.972 g) in dry diethyl ether (160 ml) was reduced with lithium aluminium hydride (700 mg) in dry diethyl ether (40 ml) (reflux 3 hours), to give (after hydrolysis at 0° with water and 2*N* sulfuric acid, followed by the usual work up) 5 α -androstane-3 β ,5-diol (VIII_d, R' = H) (2.85 g, 95.2%, m.p. 199—200° (from methanol)²⁴, $[\alpha]_D^{25} = +24^\circ$ ($c = 0.98$); IR (KBr): 3620, 3420, 3320, 1050; NMR: 0.70 (Me-18, s), 0.98 (Me-19, s), 4.08 (HC-3, bm, $w/2 = 20$ Hz)²⁷. (Found: C, 77.83; H, 10.77%. C₁₉H₃₂O₂ (292.45) requires: C, 78.03; H, 11.03%).

A solution of this diol (2.056 g) in pyridine (30 ml) and acetic anhydride (15 ml) was left at room temperature for 6 hours and then poured into crushed ice-water (500 g) containing conc. HCl (35 ml). The separated product was filtered off, washed with water and air-dried. 5 α -Androstane-3 β ,5-diol 3-acetate (I_d) (2.236 g, 95.1%) was thus obtained, and was recrystallized from acetone-methanol (1.927 g, 81.9%), m.p. 160—161°²⁴, $[\alpha]_D^{25} = -16^\circ$ ($c = 0.82$); IR (KBr): 3480, 1750, 1720, 1280, 1260, 1040; IR (CCl₄): 3600, 3460, 1740, 1720, 1240, 1030; NMR: 0.68 (Me-18, s), 0.99 (Me-19, s), 1.98 (AcO-3, s), 5.17 (HC-3, bm, $w/2 = 20$ Hz). (Found: C, 75.33; H, 10.32%. C₂₁H₃₄O₃ (334.48) requires: C, 75.40; H, 10.25%).

5 β -Androstane-3 β ,5-diol 3-acetate (II_d). — A solution of the above described (in *Synthesis of I_d*) 5,6 α -epoxy-5 α -androstan-3 β -ol (VI_d, R' = H) (5.96 g) in glacial acetic acid (120 ml) and acetic anhydride (20 ml) was heated at 80° for 5 hours and then concentrated in vacuo (to about 20 ml). After cooling, crystalline 5 α -androstane-3 β ,5,6 β -triol 3,6-diacetate (XIII_d) separated (7.63 g, 94.7%), m.p. 185.5° (from methanol)^{28,29}, $[\alpha]_D^{25} = -80.2^\circ$ ($c = 1.15$)²⁹; IR (CCl₄): 3600, 3470, 1730, 1710, 1260, 1240, 1025; NMR: 0.74 (Me-18, s), 1.18 (Me-18, s), 2.01 and 2.07 (AcO at C-3 and C-6, two s), 4.76 (HC-6, m, $w/2 = 5$ Hz), 5.21 (HC-3, bm, $w/2 = 20$ Hz)²⁹. (Found: C, 70.15; H, 9.34%. C₂₃H₃₆O₅ (392.52) requires: C, 70.37; H, 9.24%).

This diacetate (6.90 g) and *p*-toluenesulfonic acid (250 mg) in glacial acetic acid (90 ml) were heated at 80° for 4 hours. The mixture was then poured into ice-cold water and the precipitate extracted with diethyl ether. The ethereal layer was washed with aqueous NaHCO₃ and water, dried (Na₂SO₄) and evaporated to dryness under reduced pressure, affording 5 α -androstane-3 β ,5,6 β -triol triacetate (XIV_d) (7.46 g, 97.7%), m.p. 166—167° (from methanol), $[\alpha]_D^{25} = -69^\circ$ ($c = 1.2$); IR (KBr): 1740, 1245—1225 (t), 1215, 1035—1015 (t); NMR: 0.73 (Me-18, s), 1.23 (Me-19, s), 2.01 and 2.09 (AcO at C-3, C-5 and C-6, two singlets, the former corresponding to three H and the latter to six H), 2.87 (Hz C-4, d · d, $J_{gem} = 14$ Hz, $J_{3,4} = 4.5$ Hz), 4.76 (HC-3, bm, $w/2 = 20$ Hz), 5.93 (HC-6, m, $w/2 = 5$ Hz). (Found: C, 68.88; H, 8.96%. C₂₅H₃₈O₆ (434.55) requires: C, 69.09; H, 8.81%).

A solution of this triacetate (7.02 g) in absolute ethanol (300 ml) was treated with potassium hydroxide pellets (10 g), and then refluxed for 6 hours. It was neutralized with acetic acid, concentrated in vacuo, diluted with water and extracted with chloroform. The extract was washed with water, dried (Na₂SO₄), evaporated (in vacuo) to dryness, and the oily residue (3.54 g, 75.5%) chromatographed on silica gel (180 g). Elution with benzene diethyl ether (9:1) gave 5,6 β -epoxy-5 β -androstan-3 β -ol (VII_d, R' = H) (3.04 g, 64.8%), m.p. 182—183° (from methanol)²⁶, $[\alpha]_D^{25} = -17.2^\circ$ ($c = 1.0$)²⁸; IR (KBr): 3420, 1050; NMR: 0.69 (Me-18, s), 1.00 (Me-19, s), 3.08 (HC-6, d, $J = 3$ Hz), 3.70 (HC-3, bm, $w/2 = 20$ Hz)²⁶. (Found: C, 78.38; H, 10.62%. C₁₉H₃₀O₂ (290.43) requires: C, 78.57; H, 10.41%).

A solution of this epoxy-alcohol (6.26 g) in anh. diethyl ether (350 ml) was added dropwise to a stirred suspension of lithium aluminium hydride (1.50 g) in diethyl ether (50 ml) and the mixture refluxed for 6 hours. After hydrolysis at 0° with water and 2*N* sulfuric acid, followed by the usual work up and evaporation on solvent, the residue obtained was recrystallized from acetone, affording 5 α -androstane-3 β ,6 β -diol (X_d, R' = H) (2.03 g, 32.2%), m.p. 193°³⁰, $[\alpha]_D^{25} = -17^\circ$ ($c = 0.91$)²⁹; IR (KBr): 3420, 1040, 1018; NMR: 0.72 (Me-18, s), 1.03 (Me-19, s), about 3.65 (HC-3, bm, $w/2 = 22$ Hz), 3.80 (HC-6, m, $w/2 = 5$ Hz)^{27,30}. (Found: C, 77.80; H, 10.76%. C₁₉H₃₂O₂ (292.45) requires: C, 78.03; H, 11.03%).

The mother liquors from the above described crystallization were chromatographed on silica gel (200 g). Elution with benzene-diethyl ether (75:25) afforded 5 β -androstane-3 β ,5-diol (IX_d, R' = H) (2.23 g, 35.4%), m.p. 153—154° (from acetone-methanol), $[\alpha]_D^{25} = +20^\circ$ ($c = 1.03$); IR (KBr): 3360, 1110, 1060, 985; NMR: 0.69 (Me-18, s), 0.94 (Me-19, s), 4.15 (HC-3, m, $w/2 = 8$ Hz). (Found: C, 77.93; H, 11.11%. C₁₉H₃₂O₂ (292.45) requires: C, 78.03; H, 11.03%). Elution with diethyl ether gave a further amount (1.78 g) of 5 α -androstane-3 β ,6 β -diol (X_d, R' = H) (the total yield being 3.81 g, i.e. 60.4%).

A solution of 5 β -androstane-3 β ,5-diol (IX_d, R' = H) (1.96 g) in pyridine (30 ml) containing acetic anhydride (15 ml) was allowed to stand for 65 hours at room temperature. The mixture was then poured into a mixture of ice (150 g) and conc. HCl (30 ml), and the white precipitate was filtered off, washed with water and air-dried. Recrystallization from acetone-methanol gave 5 β -androstane-3 β ,5-diol 3-acetate (II_d) (2.05 g, 91.5%), m.p. 90—91°, $[\alpha]_D^{25} = +38^\circ$ ($c = 0.51$);

IR (KBr): 3580, 1740, 1230, 1040; NMR: 0.68 (Me-18, s), 0.96 (Me-19, s), 2.04 (AcO-3, s), 5.23 (HC-3, m, $w/2=7$ Hz). (Found: C, 75.56; H, 10.36%. $C_{21}H_{34}O_3$ (334.48) requires: C, 75.40; H, 10.25%).

5 α -Cholane-3 β ,5,24-triol 3,24-diacetate (Ie). — Into a solution of 3 β -hydroxy-5-cholen-24-oic acid (VI, R'=H)* (50 g) in absolute methanol (150 ml), 1.5 g of gaseous HCl was introduced and the mixture heated on a water bath for 15 minutes. It was then cooled to 0°, and the separated 3 β -hydroxy-5-cholen-24-oic acid methyl ester (VI', R'=H) (51.3 g, 98.9%) filtered off and recrystallized from methanol (47.36 g, 91.3%), m.p. 140—142°³¹, $[\alpha]_D = -43^\circ$ ($c=0.95$)³¹; IR (KBr): 3480, 1710, 1065, 860, 795; NMR: 0.68 (Me-18, s), 0.92 (Me-21, d, $J=6$ Hz), 1.00 (Me-19, s), 3.52 (HC-3, bm, $w/2=22$ Hz), 3.66 (MeO at C-24, s), 5.36 (HC-6, d, $J=5$ Hz). (Found: C, 77.07; H, 10.32%. $C_{25}H_{40}O_3$ (388.57) requires: C, 77.27; H, 10.38%).

To a solution of this methyl ester (12.50 g) in diethyl ether (50 ml), 174 ml of an ethereal solution of monopero-phthalic acid (containing 0.07 g/ml of peracid) was added and the resulting mixture left overnight at room temperature. The precipitate (*o*-phthalic acid) was removed by filtration, the filtrate washed successively with aqueous solutions of KI, $Na_2S_2O_3$ and $NaHCO_3$, and then with water, dried (over Na_2SO_4) and evaporated to dryness under reduced pressure, affording 3 β -hydroxy-5,6 α -epoxy-5 α -cholan-24-oic acid methyl ester (VII', R'=H), which was recrystallized from acetone-methanol (11.86 g, 91.1%), m.p. 98°, $[\alpha]_D = -50.9^\circ$ ($c=1.00$); IR (KBr): 3420, 1735, 1190, 1170—1155 (d), 1060, 1040, 965; NMR: 0.61 (Me-18, s), 0.90 (Me-21, d, $J=6$ Hz), 1.05 (Me-19, s), 2.90 (HC-6, d, $J=4$ Hz), 3.66 (MeO at C-24, s), about 3.88 (HC-3, bm, $w/2=20$ Hz). (Found: C, 74.25; H, 9.70%. $C_{25}H_{40}O_4$ (404.57) requires: C, 74.21; H, 9.97%).

This epoxy-ester (10 g) in diethyl ether (250 ml) was reduced with lithium aluminium hydride (2.7 g) in diethyl ether (200 ml) (reflux 9 hours), to give (after hydrolysis at 0° with water and 2*N* sulfuric acid, and the usual work up) 5 α -cholane-3 β ,5,24-triol (VIIe', R'=H) (9.17 g, 98%), m.p. 208—209°, which was recrystallized from acetone (8.26 g, 88.3%), m.p. 213°, $[\alpha]_D = +21.8^\circ$ ($c=0.90$, MeOH); IR (KBr): 3380, 1065, 1045, 1030; NMR (DMSO): 0.61 (Me-18, s), 0.88 (Me-19, s, and Me-21, d), 3.32 (H_2C -24, t, $J=7.5$ Hz), 3.83 (HC-3, bm, $w/2=20$ Hz). (Found: C, 76.02; H, 11.24%. $C_{24}H_{40}O_3$ (378.58) requires: C, 76.14; H, 11.18%).

A solution of this triol (4.58 g) in pyridine (90 ml) and acetic anhydride (45 ml) was left at room temperature for 12 hours. After the usual work up (as in *Synthesis of I Ib*), the crystalline solid obtained was recrystallized from methanol, to give 5 α -cholane-3 β ,5,24-triol 3,24-diacetate (Ie) (5.31 g, 94.9%), m.p. 155—156°, $[\alpha]_D = +2^\circ$ ($c=0.93$); IR (KBr): 3455, 1735, 1705, 1265, 1245, 1225, 1025; NMR: 0.64 (Me-18, s), 0.91 (Me-21, d, $J=6$ Hz), 0.98 (Me-19, s), 1.98 and 2.02 (AcO at C-3 and C-24, two s), 4.02 (H_2C -24, t, $J=7$ Hz), 5.15 (HC-3, bm, $w/2=22$ Hz). (Found: C, 72.56; H, 10.14%. $C_{28}H_{46}O_5$ (462.65) requires: C, 72.69; H, 10.02%).

¹H-NMR data of related compounds.

5 α ,6 α -Epoxy steroids (VI). — 5,6 α -Epoxy-5 α -cholestan-3 β -ol (VIa, R'=H), m.p. 142—143°^{3,12,13,18}; NMR: 0.62 (Me-18, s), 0.87 (Me-21, Me-26 and Me-27, d, $J=6$ Hz), 1.05 (Me-19, s), 2.92 (HC-6, d, $J=4$ Hz), about 3.90 (HC-3, bm, $w/2=22$ Hz) (see also ref. 9b).

5,6 α -Epoxy-5 α -cholestan-3 β -ol acetate (VIa, R'=Ac), m.p. 96—97°^{13,13}; NMR: 0.60 (Me-18, s), 0.85 (Me-21, Me-26 and Me-27, d, $J=6$ Hz), 1.08 (Me-19, s), 2.00 (AcO-3, s), 2.90 (HC-6, d, $J=4$ Hz), 4.97 (HC-3, bm, $w/2=22$ Hz).

3 β -Acetoxy-5,6 α -epoxy-5 α -androstan-17-one (VIc, R'=Ac), m.p. 222°^{16,17,22b}; NMR: 0.80 (Me-18, s), 1.12 (Me-19, s), 2.01 (AcO-3, s), 2.96 (HC-6, d, $J=4$ Hz), about 5.05 (HC-3, bm, $w/2=20$ Hz).

5,6 α -Epoxy-5 α -androstan-3 β -ol acetate (VI d, R'=Ac), m.p. 115—116°^{26,29a}; NMR: 0.64 (Me-18, s), 1.06 (Me-19, s), 1.98 (AcO-3, s), 2.89 (HC-6, d, $J=4$ Hz), 4.93 (HC-3, sextet, $w/2=24$ Hz) (see also ref. 29a).

5 β ,6 β -Epoxy steroids (VII). — 5,6 β -Epoxy-5 β -cholestan-3 β -ol (VIIa, R'=H), m.p. 129—131°^{12,13,22a,22c}; NMR: 0.64 (Me-18, s), 0.85 (Me-21, Me-26 and Me-27, d, $J=6$ Hz), 1.00 (Me-19, s), 3.10 (HC-6, d, $J=2.5$ Hz), 3.70 (HC-3, bm, $w/2=20$ Hz).

5,6 β -Epoxy-5 β -cholestan-3 β -ol acetate (VIIa, R'=Ac), m.p. 110—112°^{12,13,22a,22c}; NMR: 0.65 (Me-18, s), 0.86 (Me-21, Me-26 and Me-27, d, $J=6$ Hz), 1.01 (Me-19, s), 2.02 (AcO-3, s), 3.08 (HC-6, d, $J=2.5$ Hz), 4.78 (HC-3, bm, $w/2=20$ Hz) (see also ref. 9b).

* This acid had m.p. 232—234°^{12,31b}; IR (KBr): 3350, 1695, 1285, 1200, 1055, 840, 800; NMR (CDCl₃+DMSO): 0.67 (Me-18, s), 0.92 (Me-21, d, $J=6$ Hz), 0.99 (Me-19, s), 3.40 (HC-3, bm, $w/2=22$ Hz), 5.30 (HC-6, d, $J=5$ Hz).

3 β -Acetoxy-5,6 β -epoxy-5 β -androstan-17-one (VIIc, R' = Ac), m.p. 184—185°^{16,17,22a,22c}; NMR: 0.88 (Me-18, s), 1.05 (Me-19, s), 2.05 (AcO-3, s), 3.15 (HC-6, d, J = 2.8 Hz), 4.82 (HC-3, bm, ω 2 - 18—20 Hz).

5,6 β -Epoxy-5 β -androstan-3 β -ol acetate (VIIId, R' = Ac), m.p. 82°; IR (CCl₄): 1740, 1245, 1040; NMR: 0.72 (Me-18, s), 1.00 (Me-19, s), 1.98 (AcO-3, s), 3.03 (H C-6, d, J = 2.5 Hz), about 4.83 (HC-3, bm, ω 2 - 22 Hz). (Found: C, 75.50; H, 9.54%. C₂₁H₃₂O₃ (332.47) requires: C, 75.86; H, 9.70%.)

Acetate esters. — 5-Androsten-3 β -ol acetate (Vd, R' = Ac), m.p. 95—97° (MeOH)^{22,22}, $[\alpha]_D^{20}$ = -78 (c 1.01), was obtained from the corresponding alcohol (Vd, R' = H; see *Synthesis of Id*) by acetylation with Ac₂O-pyridine at 20° in the usual way; IR (KBr): 1740, 1250, 1045, 825; NMR: 0.72 (Me-18, s), 1.03 (Me-19, s), 2.01 (AcO-3, s), 4.60 (HC-3, bm, $\omega/2$ = 22 Hz), 5.39 (HC-6, d, J = 5 Hz).

5 α -Androstane-3 β ,6 β -diol diacetate (XIId), m.p. 82—83°, $[\alpha]_D^{20}$ = -56° (c 1.06), was obtained from the corresponding diol (Xd, R' = H; see *Synthesis of IId*) by acetylation with Ac₂O-pyridine at 20°, in the usual way; IR (KBr): 1730 (d), 1250, 1230, 1040, 1020; NMR: 0.73 (Me-18, s), 1.02 (Me-19, s), 1.99 and 2.02 (AcO-3 and AcO-6, two s), 4.70 (HC-3, bm, ω 2 - 22 Hz), 4.93 (HC-6, q, J = 3.5 Hz). (Found: C, 73.30; H, 9.54%. C₂₁H₃₄O₄ (376.52) requires: C, 73.36; H, 9.64%.)

5 α -Cholestane-3 β ,5,6 β -triol 3,6-diacetate (XIIIa), m.p. 164—166°^{8,12}; NMR: 0.68 (Me-18, s), 0.88 (Me-21, Me-26 and Me-27, d, J = 6 Hz), 1.17 (Me-19, s), 2.02 and 2.07 (AcO-3 and AcO-6, two s), 4.75 (HC-6, m, ω 2 - 4 Hz), 5.20 (HC-3, bm, ω 2 - 20 Hz) (see also Scheme 5 and ref. 5).

5 α -Cholestane-3 β ,5,6 β -triol triacetate (XIVa), m.p. 149—150°^{7,12}; NMR: 0.69 (Me-18, s), 0.85 (Me-21, Me-26 and Me-27, d, J = 6 Hz), 1.19 (Me-19, s), 2.01 and 2.08 (AcO at C-3, C-5 and C-6, two singlets, the first corresponding to three H and the second — at lower field — to six H), 2.85 (HC-4, d \times d, J_{gem} = 14 Hz, $J_{3,4}$ = 4.5 Hz), 4.75 (HC-3, bm, $\omega/2$ = 20 Hz), 5.92 (HC-6, m, ω 2 - 4.5 Hz) (see also Scheme 5 and ref. 5).

ИЗВОД

СИНТЕЗЕ НЕКИХ 3 β -АЦЕТОКСИ-5-ХИДРОКСИ-СТЕРОИДА КОЈИ САДРЖЕ РАЗЛИЧИТЕ СУПСТИТУЕНТЕ У ПОЛОЖАЈУ 17

ЉУБИНКА ЛОРЕНЦ, ЗОРКА МАКСИМОВИЋ, РИСТО БОЖИНОВ, ВЛАДА ПАВЛОВИЋ,
ИВАН ЈУРАНИЋ И МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

Синтетизовани су неки 3 β -ацетокси-5-хидрокси-стероиди из 5 α (A/B-*trans*) и 5 β (A/B-*cis*) серије који садрже различите супституенте у положају 17 (I и II, a—e), према општем реакционом поступку (схема 2) који обухвата прво трансформацију 3 β -ацетокси- или 3 β -хидрокси-5-олефинских стероида (V) у одговарајућа 5 α ,6 α - и 5 β ,6 β -епокси-једињења (VI и VII) помоћу перкиселина (а β -епоксиди (VII) се могу добити и индиректно из (V) преко α -епоксида (VI); схема 4), затим редуктивно отварање оксираног прстена у овим епоксидима помоћу литијум-алуминијум-хидрида и најзад ацетиловање 3-хидрокси-силне групе у тако посталим 3 β ,5 α - односно 3 β ,5 β -диолима (VIII и IX). Разматрани су и ¹H-NMR спектри ових једињења а и других интермедијера, нпр. 5 α -андростан-3 β ,5,6 β -триол-3,6-диацетата (XIIIId) и одговарајућег триацетата (XIVd).

(Примљено 3. октобра 1978)

REFERENCES

1. M. Lj. Mihailović, M. Stefanović, Lj. Lorenc and M. Gašić, *Tetrahedron Letters*, 1867 (1964); M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, M. Gašić, M. Rogić, A. Melera and M. Stefanović, *Tetrahedron*, **22**, 2345 (1966)
2. M. Akhtar and S. Marsh, *J. Chem. Soc. (C)*, 937 (1966)
3. M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, V. Pavlović and J. Kalvoda, *Tetrahedron*, **33**, 441 (1977)

4. N. G. Gaylord, „*Reduction with Complex Metal Hydrides*“, Interscience, New York — London, 1956, pp. 663—664, and references therein; A. Hajós, „*Komplexe Hydride*“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966, pp. 409—410, and references therein
5. C. R. Narayanan and M. R. Sarma, *Tetrahedron Letters*, 1553 (1968)
6. Pl. A. Plattner and W. Lang, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1872 (1944); L. F. Fieser and B. K. Bhattacharyya, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4418 (1953); H. Aebli, C. A. Grob and E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 774 (1958)
7. M. Davis and V. Petrow, *J. Chem. Soc.*, 2536 (1949); E. J. Tarlton, M. Fieser and L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4423 (1953); A. T. Rowland and H. R. Nace, *Ibid.*, **82**, 2383 (1960)
8. M. Lj. Mihailović, Lj. Lorenc, M. Matošić and M. J. Gašić, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **37**, 129 (1972)
9. (a) A. D. Cross, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3206 (1962); (b) K. Tori, T. Komeno and T. Nakagawa, *J. Org. Chem.*, **29**, 1136 (1964)
10. J. E. Page, in „*Annual Reports on NMR Spectroscopy*“, Vol. 3, ed. by E. F. Mooney, Academic Press, New York, 1970, pp. 149—210, and references therein
11. N. S. Bhacca and D. H. Williams, „*Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*“, Holden-Day, San Francisco, 1964, p. 20, and references therein
12. J. Jacques, H. Kagan and G. Ourisson, „*Pouvoir Rotatoire Naturel des Stéroïdes*“, Pergamon Press, Oxford, 1965, and references therein
13. Pl. A. Plattner, Th. Petrzilka and W. Lang, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 513 (1944)
14. Pl. A. Plattner, H. Heusser and A. B. Kulkarni, *Ibid.*, **31**, 1885 (1948); **32**, 265 (1949)
15. S. A. Julia, Pl. A. Plattner and H. Heusser, *Ibid.*, **35**, 665 (1952)
16. L. Ruzicka and A. C. Muhr, *Ibid.*, **27**, 503 (1944)
17. M. Ehrenstein, *J. Org. Chem.*, **13**, 214 (1948)
18. A. Fürst and F. Koller, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1454 (1947)
19. J.—L. Borgna and M. Mousseron-Canet, *Bull. Soc. Chim. France*, 2218 (1970)
20. H. B. MacPhillamy and C. R. Scholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5512 (1952)
21. J. Jovanović, M. Spitteller-Friedmann and G. Spitteller, *Liebigs Ann. Chem.*, 394 (1973)
22. (a) M. Kocor, P. Lenkowski, A. Mironowicz and L. Nowak, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **14**, 79 (1966); *Chem. Abstr.*, **65**, 3933 (1966); (b) C. L. Hewett and D. S. Savage, *J. Chem. Soc. (C)*, 582 (1967); (c) B. W. Culberley and B. A. Marples, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 9 (1974)
23. A. Butenandt and L. A. Surányi, *Chem. Ber.*, **75**, 591 (1942)
24. J. Weinman and S. Weinman, *Steroids*, **6**, 683 (1965)
25. (a) R. Sciaci and A. Consonni, *Gazz. Chim. Ital.*, **92**, 730 (1962); (b) J. M. Diggie, M. D. Halliday, A. Kasal, G. D. Meakins and M. S. Saltmarsh, *J. Chem. Soc. (C)*, 2325 (1970)
26. C. Djerassi, G. von Mutzenbecher, J. Fajkos, D. H. Williams and H. Budzikiewicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 817 (1965)
27. J. E. Bridgeman, P. C. Cherry, A. S. Clegg, J. M. Evans, E. R. H. Jones, A. Kasal, V. Kumar, G. D. Meakins, Y. Morisawa, E. E. Richards and P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc. (C)*, 250 (1970)
28. J. Weinman and S. Weinman, *Steroids*, **6**, 699 (1965)
29. (a) M. Fétizon and P. Foy, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 440 (1970); (b) D. Baldwin and J. R. Hanson, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 2051 (1972)
30. E. R. H. Jones, G. D. Meakins, J. Pragnell, W. E. Müller and A. L. Wilkins, *Ibid.*, 2376 (1974)
31. (a) D. H. R. Barton and C. J. W. Brooks, *J. Chem. Soc.*, 2596 (1949); (b) P. Ziegler, *Can. J. Chem.*, **37**, 1004 (1959)
32. J. E. van Lier and L. L. Smith, *J. Org. Chem.*, **35**, 2627 (1970)

METAL DEPOSITION ON VERTICAL STATIONARY SOLID ELECTRODES AT NATURAL CONVECTION

MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ, NIKOLA S. BLAGOJEVIĆ, and KONSTANTIN I. POPOV

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

(Received 7 November 1977; revised 11 September 1978)

An analysis of the factors affecting the process of metal deposition on vertical stationary solid electrodes was carried out. The process was examined quantitatively and it was shown that the departures from the relationship between the limiting current and the ion concentration may be avoided, providing that the pulsating overpotential technique was used and that an expression taking care of the complex process of natural convection in the system in which metal deposition on a vertical electrode and vertical temperature gradient are existing simultaneously, was applied on experimental data obtained.

There have been two main reasons which prevented a reliable application of stationary solid electrodes for analytical purposes. The first was the electrochemical one related to the prolonged attainment of the steady state and to changes of the deposit morphology during the potentiostatic deposition¹⁻⁵. Despić and Popov^{6,7} reported that the use of the pulsating overpotential resulted in roughness growth prevention of the electrode surface during the diffusion-controlled metal deposition, and also in a considerably faster steady-state attainment in comparison with the case when constant overpotential was applied. Popov *et al.*⁸ have shown that the use of the average overpotential and current values during metal deposition when applying the pulsating overpotential is analogous to the use of the overpotential and current values in the standard potentiostatic deposition, and also that it resulted in a well defined average limiting diffusion current plateau.

The second reason is related to the spontaneous appearance of natural convection in the bulk of solution in which the deposition process is going on. Levich⁹ has provided the approximate analytical solution for the estimation of diffusional flux (i.e. diffusion current) of the component i which reacts and disappears on the surface of vertical plate in the solution, in the form:

$$i \sim C_0 t^{1.25}. \quad (1)$$

However, some authors (*cf.* Ref. 10) have reported values of the exponent lower than 1.25, especially for low metal ion concentrations.

Experimental determination of Cu(II) and Ag(I) ions, using the pulsating overpotential technique^{11,12}, have confirmed the applicability of this technique for analytical purposes. In the same time, on the basis of these investigations, the discrepancy in the relationship between the average limiting current and the concentration of metal ion, i.e. the decrease of the value of the concentration exponent in Eq. (1) is ascribed to the existing difference between the solution and the room temperatures.

The purpose of this paper is, therefore, to consider the factors affecting the linearity of the relationship $\log i - \log C_{O_1}$ and to apply an approximate general relationship between the average limiting current and the metal ion concentration, which would enable a reliable application of stationary solid electrodes for analytical purposes.

EXPERIMENTAL

Copper and silver alternatively were deposited on a platinum wire electrode (surface area 0.75 cm^2) and on a platinum plate electrode (surface area 1.0 cm^2) by a sinusoidal pulsating overpotential. Its average value was 150 mV for copper and 175 mV for silver. The frequency was 10^4 Hz for both copper and silver.

The working electrode potential pulsing was carried out by a superposition of the sinusoidal signal on the constant overpotential signal. The sinusoidal signal was generated from a function generator. Its amplitude was 300 mV for copper and 350 mV for silver. The value of the constant overpotential signal, which was given by the potentiostat, was 150 mV for copper and 175 mV for silver. The shape of the pulsating overpotential was controlled by a cathode-ray oscilloscope, and the average values of current densities and overpotentials were measured by appropriate d.c. instruments. Two counter-electrodes and reference one were made of copper and of silver, respectively. The electrolyte was $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ for copper and $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$ (complexing agent) for silver. For both copper and silver, the concentration range was $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1} \text{ M}$.

One experimental series with $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, the concentration range being $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1} \text{ M}$, in 0.25 M KCl and $0.25 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, was also performed. In this case there was no need for the pulsating overpotential use. The working electrode was the same platinum wire as previously. Counter and reference electrodes were also made of platinum. The experiments were carried out with a 200 mV constant overpotential.

The open cell which contained approximately 80 cm^3 of electrolyte solution, was thermostatted, the temperature measurement accuracy being within $\pm 0.1^\circ$, the room temperature being constant.

RESULTS

The experimentally obtained dependences of the limiting average current on concentration in a log-log plot for various solution and room temperature differences are shown in Fig. 1a for copper on platinum plate, copper on platinum wire, silver on platinum wire and for the redox system.

DISCUSSION

Summary of the phenomenology

In spite of the general linear relationship between $\log i$ and $\log C_{O_1}$ shown in Fig. 1a, the slopes were influenced by the solution and room temperature difference for all experimental series with metal deposition (Fig. 1a). Evaluated values of the slopes for various temperature differences are presented in Table I. In the case of the redox system, however, that was not the case.

Basic model and equations

The basic model takes in account two simultaneous processes in the solution: the heterogeneous reaction with the reacting component (in this case: metal ion) disappearing on the surface of vertical object and the natural convection flow

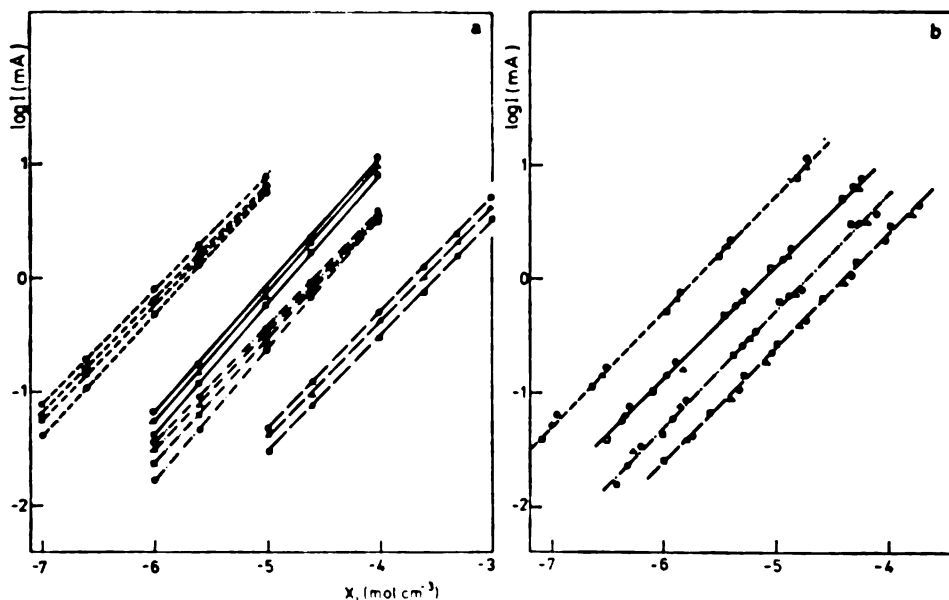


Fig. 1. Dependence of average limiting diffusion current on metal ion concentration and temperature difference

- Cu(II) on platinum plate for ΔT : \square 2.0°; Δ 6.5°; \circ 10.5°C
- Cu(II) on platinum wire for ΔT : \bullet 1.5°; \square 5.0°; Δ 7.5°; \circ 10°C
- Ag(I) on platinum wire for ΔT : \bullet 1.5°; \square 4.0°; Δ 7.0°; \circ 13.5°C
- - - - - redox process on platinum wire for ΔT : \square 1.0°; Δ 6.0°; \circ 11.0°C

a. data and fit to Eq. 1

- $x_i = \log C_{oCu}$ for Cu(II) on platinum plate
- $x_i = \log (0.1 C_{oCu})$ for Cu(II) on platinum wire
- $x_i = \log C_{oAg}$ for Ag(I) on platinum wire
- $x_i = \log (0.01 C_{oFe})$ for redox process on platinum wire

b. data and fit to Eq. 4 (Eq. 4a for redox process)

- $x_i = \log C_{oCu} (C_{oCu}^{0.25} + 0.0434 \Delta T^{0.25})$ for Cu(II) on platinum plate
- $x_i = \log C_{oCu} (C_{oCu}^{0.25} + 0.252 \Delta T^{0.25})$ for Cu(II) on platinum wire
- $x_i = \log C_{oAg} (C_{oAg}^{0.25} + 0.306 \Delta T^{0.25})$ for Ag(I) on platinum wire
- $x_i = \log C_{oFe} + 0.25 \log \Delta T$ for redox process on platinum wire

due to the solution and room temperature difference. For that model authors were given¹³ an approximate solution for the total flux of the reacting component i on the surface of the vertical object in the solution, in the form

$$j_i = j_{di} + j_{hi} \approx K_d C_{oi}^{1.25} + K_h C_{oi} \Delta T^{0.25} \approx K_d C_{oi} \left(C_{oi}^{0.25} + \frac{K_h}{K_d} \Delta T^{0.25} \right). \quad (2)$$

This solution is valid for the laminar flow around the vertical object in the diffusion-controlled region.

Levich's expression (1) is in this manner expanded with one term which accounts for the existence of the vertical temperature gradient in the solution, i.e., for the reality of the system. The constants K_d and K_h depend only slightly on solution temperature¹³.

TABLE I

Numerical values of the slopes in the plot $\log I$ vs. $\log C_{0i}$ (Fig. 1a) for various temperature differences

Metal ion	Electrode	ΔT (°C)	Slope
Cu(II)	platinum plate	2.0	1.13
		6.5	1.12
		10.5	1.11
Cu(II)	platinum wire	1.5	1.08
		5.0	1.04
		7.5	1.01
		10.0	1.00
Ag(I)	platinum wire	1.5	1.13
		4.0	1.07
		7.0	1.004
		13.5	1.00
Redox process	platinum wire	1.0	1.003
		6.0	0.997
		11.0	1.003

For the application in electrochemical systems, the following simple relationship exists:

$$i = j_i z F. \quad (3)$$

Therefore

$$\begin{aligned} i \approx z F (K_d C_{0i}^{1.25} + K_h C_{0i} \Delta T^{0.25}) &\approx K_{de} C_{0i}^{1.25} + K_{he} C_{0i} \Delta T^{0.25} \\ &\approx K_{de} C_{0i} \left(C_{0i}^{0.25} + \frac{K_{he}}{K_{de}} \Delta T^{0.25} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

The following form of Eq. (4) is also convenient for experimental data presentation:

$$\frac{i}{C_{0i}^{1.25}} \approx K_{de} + K_{he} \left(\frac{\Delta T}{C_{0i}} \right)^{0.25}. \quad (5)$$

Metal deposition

Using Eq. (5) the constants K_{de} and K_{he} were computed by the least-squares method for all experimental series with metal deposition and the numerical values obtained are given in Table II.

For the calculated values of K_{de} and K_{he} in the plot $\log i$ versus $\log C_{O_1}(C_{O_1}^{0.25} - K_{de} K_{he} \Delta T^{0.25})$, presented in the Fig. 1b, the same experimental results as in Fig. 1a are shown. The straight-line dependences are obtained in the whole range of concentrations examined, for all the cases investigated.

TABLE II

Evaluated numerical values of K_{de} , K_{he} and K_{he}/K_{de}

constant	metal ion	Ag(I) on wire	Cu(II) on plate	Cu(II) on wire
K_{de}		5.39×10^4	5.43×10^5	1.43×10^5
K_{he}		1.65×10^4	2.36×10^4	3.60×10^4
K_{he}/K_{de}		0.306	0.0434	0.252

Redox system

In the case of this system, being the reference one, there is no horizontal concentration gradient (Fe-ions are not disappearing by the reaction on the electrode surface). This means that the first term on the right side in Eq. (4) disappears, and it obtains the following form:

$$i \approx K_{he} C_{O_1} \Delta T^{0.25}. \quad (4a)$$

In the plot $\log i$ versus $\log C_{OFe}$, as shown in Fig. 1a the straight-line dependences with the slope equal to unity are obtained. However, the lines for experimental series do not coincide because of the existing vertical temperature gradient and this discrepancy disappears in the plot $\log i$ versus $\log C_{OFe} + 0.25 \log \Delta T$ (from Eq. 4a), which is shown in Fig. 1b.

The values of the concentration exponent n lower than 1.25, already cited, could be explained on the basis of the analysis of the Eq. (4). In the case of higher concentrations, the influence of the term $K_{he}/K_{de} \Delta T^{0.25}$ is minor, and the concentration exponent tends to the value of 1.25. In the case of low concentrations, this influence is of the same order of magnitude as the influence of $C_{O_1}^{0.25}$ and the discrepancy is considerable.

On the other hand, with decreasing ΔT , the expression (4) is approaching to the Levich's expression (1) and for $\Delta T \rightarrow 0$ (i.e. closed thermostat), $n \rightarrow 1.25$. When ΔT increases $n \rightarrow 1$ because in this case the term $C_{O_1}^{0.25}$ is negligible and Eq. (4) reduces to Eq. (4a) i.e. $i \sim C_{O_1}$ for constant ΔT .

CONCLUSIONS

The analysis of the factors affecting the process of metal deposition on stationary metal electrodes was carried out. The reliable application of these electrodes for analytical purposes is confirmed providing that the pulsating overpotential technique is applied. The discrepancy from the linearity of the relationship $i \rightarrow C_{O_1}^{1.25}$ is explained by the existence of the complex process of natural convection in the

system in which metal deposition on vertical electrode and vertical temperature gradient induced by the difference between solution and room temperature are existing simultaneously. Using an approximate expression for the total flux on the surface of a vertical object in the solution¹³ for electrochemical systems (Eqns. 4 and 5), the excellent straight-line dependences for all systems investigated are obtained, and presented in the Fig. 1b.

Acknowledgements. The authors are indebted to the N.S.F. (U.S.A.) for its sponsorship under the PL-480 Programme and to the Fund for Research of the SR Serbia, whose material support have made the experimental work possible.

List of symbols

- C_{oi} — concentration, mol/cm³
 F — Faraday constant, A s/mol
 I — limiting current or average limiting current, mA
 i — limiting current density or average limiting current density, mA/cm²
 j_i, j_{di}, j_{hi} — diffusional flux, mol/cm² s
 K_d — constant, cm^{1.75}/mol^{0.25} s
 K_h — constant, cm/(°C)^{0.25} s
 $K_{de} = 10^3 zFK_d$ — constant, mA cm^{1.75}/mol^{1.25}
 $K_{he} = 10^3 zFK_h$ — constant, mA cm/(°C)^{0.25} mol
 ΔT — Temperature difference, °C

Subscripts

- d — due to concentration gradient
 e — electrochemical
 h — due to temperature difference
 i — component i
 o — in the bulk of solution

ИЗВОД

ТАЛОЖЕЊЕ МЕТАЛА НА ЧВРСТИМ СТАЦИОНАРНИМ ВЕРТИКАЛНИМ ЕЛЕКТРОДАМА У УСЛОВИМА ПРИРОДНЕ КОНВЕКЦИЈЕ

МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ, НИКОЛА С. БЛАГОЈЕВИЋ и КОНСТАНТИН И. ПОПОВ

Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

Извршено је испитивање фактора који утичу на процес таложња метала на стационарним чврстим електродама. Процес је испитан квантитативно и показано је да се одступања од релације између концентрације и граничне дифузионе струје може избећи уколико се примени техника пулсирајућег потенцијала и уколико се за обраду експерименталних резултата користи израз којим је обухваћен и утицај вертикалног градијента температуре у систему у коме се, поред таложња метала на вертикалну электроду, одвија и процес природне конвекције.

(Примљено 7. новембра 1977; ревидирано 11. септембра 1978)

REFERENCES

1. G. C. Millner, „*The Principles and Applications of Polarography and Other Electroanalytical Processes*“, Longmans, Green and Co., London 1957
2. H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1079 (1941)
3. N. Ibl, K. Schadegg, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 54 (1967)
4. S. I. Krichmar, *Elektrokhimya*, **1**, 609 (1965)
5. J. W. Diggle, A. R. Despić, J. O. M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1503 (1969)
6. A. R. Despić, K. I. Popov, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 275 (1971)
7. A. R. Despić, K. I. Popov, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*“, Vol. 7, ed. by B. E. Conway and J. O' M. Bockris, Plenum Press, New York 1972
8. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 365 (1976)
9. V. G. Levich, „*Physicochemical Hydrodynamics*“, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1962, Chap. 2
10. R. N. Adams, „*Electrochemistry at Solid Electrodes*“, Marcel Dekker, Inc., New York 1969, Chap. 3
11. K. I. Popov, D. N. Keča, M. D. Maksimović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **42**, 377 (1977)
12. K. I. Popov, M. D. Maksimović, D. N. Keča, *Ibid.*, **42**, 381 (1977)
13. N. S. Blagojević, M. D. Maksimović, K. I. Popov, *Chem. Eng. J.*, **10**, 35 (1978).

КИНЕТИКА РАСТВАРАЊА И ТАЛОЖЕЊА ЛИТИЈУМА НА
МЕТАЛНИМ ЕЛЕКТРОДАМА У РАСТВОРИМА ЛИТИЈУМ-
-ПЕРХЛОРАТА У ПРОПИЛЕН-КАРБОНАТУ

О.ЛИВЕРА Ж. ПАВЛОВИЋ

*Центар за хемијске изворе енергије, Институт за хемију, технологију и металургију,
Баштајнички пут 23, 11080 Земун Поља*

и

МИ.ЛАН В. ВОЈНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 18. јануара 1978)

Испитивана је кинетика таложења и растварања литијума на електродама од платине и злата у растворима литијум-перхлората у пропилен-карбонату (0,16 — 1,5 mol/l). Применом цикличне волтаметрије установљено је да на површини радне електроде при потенцијалима позитивнијим од равнотежног потенцијала литијумске електроде долази до електрохемијског легирања литијума и метала електроде или до формирања интерметалног једињења M_xLi ($M-Pt, Au$). На оваквој површини, добијеној потенциостативним радне електроде на равнотежни потенцијал литијумске електроде одређиване су густине струје измене таложења и растварања литијума коришћењем импулсне потенциостатске методе. На основу добијених вредности може се констатовати да материјал електроде (односно створена интерметална једињења) има утицаја на кинетику таложења и растварања литијума. Вредности густине струје измене расту у низу електродних материјала $Pt < Au < Li$.

У литератури нема података о кинетици електродне реакције таложења и растварања литијума на електродама од других електропозитивнијих метала. У примени литијума као електроактивног материјала негативне електроде за нове акумулаторе са високим вредностима специфичне енергије^{1,2} и растворима електролита на бази органских и неорганичких растварача ови подаци поред осталог могу бити од значаја за избор метала — носача електроактивног материјала.

Проучавање кинетике и механизма електрохемијског таложења и растварања литијума на електропозитивнијим металима у неводеним растворима има још један аспект како од практичног тако и од теоријског значаја. Познато је¹⁻⁶ да се литијум при електрохемијском таложењу из неводених раствора издваја на електродама од других електропозитивнијих метала при потенцијалима нешто позитивнијим од свог равнотежног потенцијала. Ова појава, уочена под одређеним условима и у воденим растворима⁷, праћена је издвајањем легуре или интерметалног једињења састава M_xLi (M -метал електроде)⁶⁻⁸. Електрохемијско легирање литијума у неводеним растворима одиграва се веома лако и на собној температури са већином метала¹. Неке од ових легура или интерметалних једињења могу да замене сам литијум као електроактивни материјал у електрохемијским изворима енергије, јер

су им стандардни електродни потенцијали блиски литијумовом тако да се мало губи у специфичној енергији, а мање су осетљиве на воду и друге реактивније примесе у раствору електролита или атмосфери^{4,5}.

Према томе, испитивање кинетике таложења литијума и растварања исталоженог слоја на другим металним електродама може се испитивати само на површинском слоју електроде чији се састав, а вероватно и структура, битно разликују од основног метала. При томе се поставља питање да ли постоји и каквог је карактера евентуални утицај оваквих електродних материјала на кинетику таложења и растварања литијума. Циљ овога рада је да допринесе разјашњењу овога питања.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

За електрохемијска испитивања припремљено је 5 серија раствора са концентрацијама LiClO_4 0,16, 0,25, 0,5, 1,0 и 1,5 mol/l, са пречишћеним растварачем и електролитом. Методе и техника пречишћавања и контроле растварача и електролита описани су у нашем претходном раду⁹.

Опис ћелије коришћене у електрохемијским мерењима, чија је конструкција слична већ описаној у литератури, такође је дат у нашем претходном раду⁹. Радне електроде су биле од платинског или златног лима кружног облика, површине око 0,2 cm², затопљеног на крају стаклене цеви дебелих зидова кроз коју је изведен контакт. Референтна и супротна електрода биле су од литијумске жице, пречника око 2,5 mm и чистоће 99,9%. Све електроде су пре мерења чишћене брусним папиром, одмашћене у хексану, а затим испране растварачем и раствором који је испитиван.

У претходним испитивањима услова при којима долази до електрохемијског легирања или формирања интерметалних једињења примењена је метода цикличне волтаметрије са брзинама промене потенцијала 50—500 mV/min. При томе је коришћена апаратура која се састојала из потенциостата-галанвостата (PAR M 176/M 173) у комбинацији са генератором програмираног променљивог напона (PAR M 175) и X — Y писачем (Hewlett — Packard M 7044 A).

За одређивање кинетике таложења и растварања литијума на платинским и златним електродама коришћена је импулсна потенциостатска метода уз примену процедуре као што следи. Потенцијал радне електроде (свеже очишћене површине) је прво одржан на вредности једнакој нули у односу на референтну литијумску электроду помоћу потенциостата (PAR M 176/M 173), при чему је помоћу осцилоскопа (Tektronix M 5103 N/D 11 са модуларним јединицама 5 A 13N, 5 A 48 и 5 B 40) праћена промена струје као промена напонског излазног сигнала из I/V конвертора (PAR M 176) потенциостата. Ова струја са временом опада како се површина електроде засићава интерметалним једињењем. Пошто струја опадне практично на 0 (за око 5 — 10 мин), за одабрани опсег мерења излазног сигнала I/V конвертора, повезаног са диференцијалним компаратором осцилоскопа (5 A 13 N), поништи се напонски сигнал мале резидуалне струје помоћу константног напона супротног знака који се може бирати на диференцијалном компаратору. Активирањем излазног сигнала генератора програмираног променљивог напона (PAR M 175), прикљученог на сумирајући појачивач потенциостата и подешеног да функционише као генератор правоугаоних пулсева напона, на потенцијал радне електроде једнак равнотежном потенцијалу литијумске електроде суперпонира се катодни пулс потенцијала у трајању 1 s. Амплитуда пулса бира се у опсегу 0—10 mV на генератору. На екрану осцилоскопа региструје се промена струје са временом на скали 0,1 до 10 ms. За кратка времена промена струје дата је релацијом¹⁰

$$i = i_{t=0} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \sqrt{t} \right) \quad (1)$$

где је $i_{t=0}$ струја за време једнако нули, а λ параметар карактеристичан за одабрани систем. Из одређене промене струје са временом, конструисан је провизорни радни график $i - \sqrt{t}$ и екстраполацијом на време једнако нули одређена вредност $i_{t=0}$ код које је елиминисано учешће дифузионе струје. Из низа мерења за различите вредности амплитуде пулса потенцијала, тј. различите вредности пренапетости, η , конструисан је са овако добијеним вред-

ностима $i_{t=0}$, график зависности $\eta - i_{t=0}$, који за мале пренапетости ($\eta < 10$ mV) представља праву линију из чијег се нагиба одређује густина струје измене, i_0 , на основу релације

$$i_0 = \frac{RT}{F} \frac{di_{t=0}}{d\eta} \quad (2)$$

После сваког катодног пулса потенцијала, радној електроди је свопштаван пулс исте амплитуде и времена трајања, али супротног поларитета, а затим је на потенцијалу једнаком равнотежном потенцијалу литијумске електроде, који се између пулсева читаво време одржава помоћу потенциостата, проверавана помоћу осцилоскопа вредност резидуалне струје, тј. нула струје.

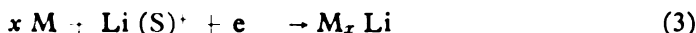
Код одређивања густине струје измене за анодни процес, тј. за растварање литијума, било је прво потребно под дефинисаним условима исталожити слој литијума на електроди. После прелиминарних експеримената одабрана је следећа процедура. Електрода је потенциостатирана на потенцијалу 50 mV негативније од равнотежног потенцијала литијумске електроде у току 60 s, а затим је помоћу моменталног прекидача пребацивана на други излазни канал потенциостата на равнотежни потенцијал литијумске електроде. Истовремено је активиран генератор правоугаоних пулсева потенцијала на коме је претходно била подешена амплитуда анодног пулса на жељену вредност. Даљи ток рада идентичан је као код мерења катодног процеса.

Пошто се ради о таложењу и растварању танких слојева литијума на другом металу у кратким временским периодима као и због одабране експерименталне процедуре, код оваквог система не долази до тешкоћа услед формирања површинских слојева литијумских соли типичних за литијумску электроду. Међутим, због мале специфичне електропроводности раствора, било је потребно извршити компензацију омског пада напона, IR , између радне и референтне електроде. Компензација је вршена помоћу позитивне повратне спреге на излазу I/V конвертора потенциостата. Величина компензације омског пада напона одређивана је за сваку концентрацију испитиваних раствора и за сваки од опсега струје на I/V конвертору коришћених у мерењима. Само одређивање вршено је тако што је помоћу осцилоскопа праћен облик напонског сигнала I/V конвертора при варирању IR компензације када се између радне и референтне електроде стави правоугаони променљиви напон амплитуде 10 mV и фреквенције 50 Hz. Оптимална вредност IR компензације има се за облик излазног сигнала који одговара најбржем одзиву струје кроз радну электроду на улазни сигнал, а да при томе још не дође до резонанце у електронском колу за IR компензацију.

Сви радови око припреме раствора, електрода и др., као и сама електрохемијска мерења вршена су у затвореној комори у атмосфери сувог аргона (< 20 ppm влаге). У току мерења одржавана је температура од $22 \pm 0,5^\circ$.

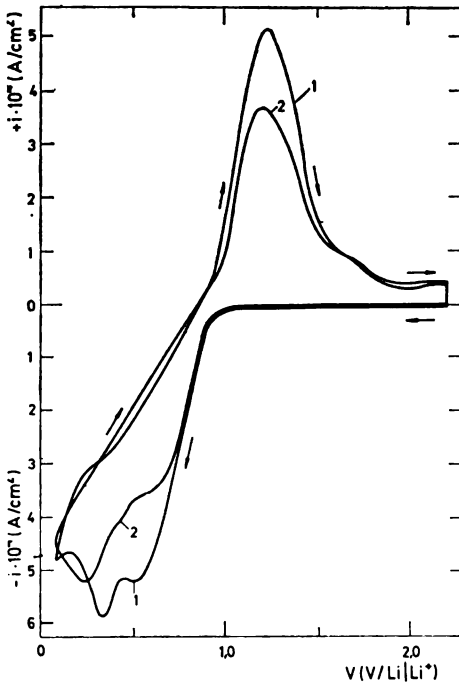
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Појава електрохемијског легирања литијума, тј. реакције типа



где је M — метал електроде, $Li(S)^+$ — солватизовани јон литијума и $M_x Li$ — створена легура или, при фиксној вредности x , интерметално једињење, индицирана је на платинској и златној електроди великом катодном струјом која се јавља при потенцијалима позитивнијим од равнотежног потенцијала литијумске електроде. Када се, на пример, платинска електрода држи на константном потенцијалу једнаком равнотежном потенцијалу литијумске електроде у истом раствору, јавља се у првом тренутку велика катодна струја која са временом опада са асимптотском тенденцијом ка нули, што значи да се површина електроде постепено засићава литијумом. Међутим, ова струја ни после дужег периода времена не пада на нулу, већ се одржава мала резидуална струја (реда $1 \mu A$). Ово би могло да индицира да се потпуно засићење површине литијумом не може достићи, било због дифузије литијума у по-

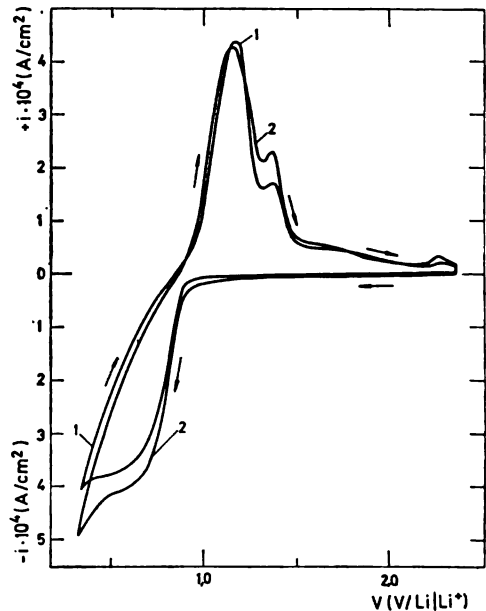
вршински слој метала електроде, било због реаговања створеног филма са реактивним примесима из раствора (нпр. водом). Квалитативна испитивања понашања платинске и златне електроде методом цикличне волтаметрије у области потенцијала позитивнијих од равнотежног потенцијала литијумске електроде, показала су да се у интервалу од 0 до +1,5 V (према Li/Li⁺ електроде) могу добити катодни и анодни пикови потенцијала, који се не могу приписати другим електродним реакцијама изузев (3). За платинску электроду циклични волтамограм се могао упоредити са одговарајућим подацима из литературе¹¹ при чему се показује квалитативно иста слика. На сл. 1 и 2 приказана су два карактеристична циклична волтамограма за пла-



Слика 1 Figure

Циклични волтамограми за платинску электроду (0,25 mol/l LiClO₄ у PC; 1- прво мерење, 2- друго мерење; 200mV/s).

Cyclic voltammograms for a platinum electrode (0.25 mol/l LiClO₄ in PC; 1- first run, 2- second run; 200 mV/s).



Слика 2 Figure

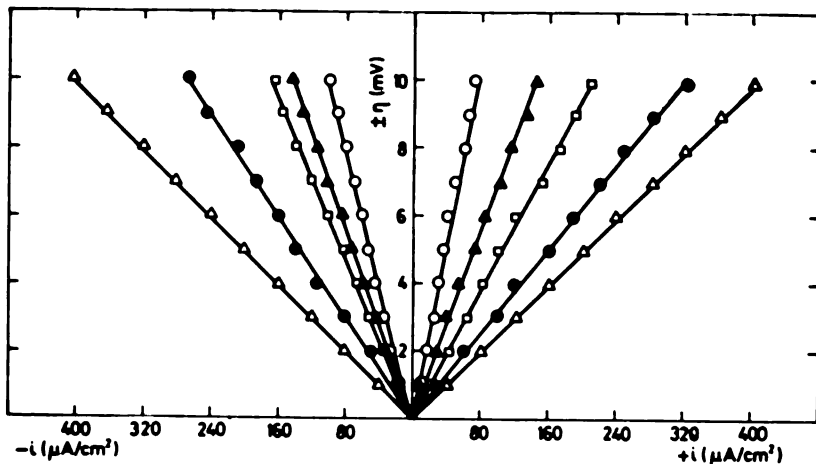
Циклични волтамограм за платинску электроду (0,25 mol/l LiClO₄ у PC; 1- прво мерење, 2- друго мерење; 10 mV/s)

Cyclic voltammograms for a platinum electrode (0.25 mol/l LiClO₄ in PC; 1- first run, 2- second run; 10 mV/s).

тинску электроду. Са сл. 1 се види да се при катодној струји добијају два пика (на око +350 и +500 mV), а при анодној један (на око +1,2V). При мањим брзинама промене потенцијала пик при анодној струји се раздваја на два (сл. 2). Појава више пикова при електрохемијском формирању легура или интерметалних једињења литијума и њиховом растварању може веро-

ватно да се објасни стварањем више чврстих фаза различитог састава иструктуре које имају различите стандардне електродне потенцијале.

Према томе, као што је већ и у претходном тексту истакнуто, таложење литијума, а такође и растварање исталоженог литијума, одигравају се на површини електроде која више нема особине основног метала. У оквиру даљег рада на оваквим површинама платинске и златне електроде одређиване су струје измене за процес таложења и растварања литијума, при чему је одабрана метода експерименталног рада која треба да омогући репродуктивност особина површине радне електроде.



Слика 3 Figure

Типичне $\eta-i_{t,0}$ зависности за таложење и растварање литијума на платинској електроди.

Typical $\eta-i_{t,0}$ dependences for deposition and dissolution of lithium at a platinum electrode.

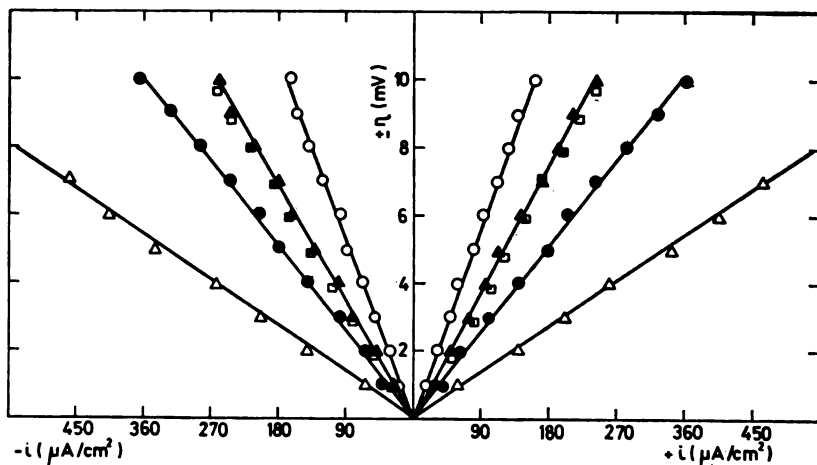
○—0,16, ▲—0,25, □—0,5, ●—1,0, △—1,5 mol/l LiClO₄

На сл. 3 и 4 приказане су типичне $\eta-i_{t,0}$ зависности за електродну реакцију таложења и растварања литијума у растворима LiClO₄ у РС различитих концентрација на платинској и златној електроди, респективно. Из нагиба оваквих зависности за већи број мерења одређене су струје измене и из њих изражунате средње вредности струје измене за катодну и анодну реакцију, $i_{0,a}$ и $i_{0,k}$, као и заједничка средња вредност, i_0 . Ове вредности су приказане у табlici I.

На сл. 5 приказане су зависности $\log i_{0,k}$ (a) и $\log i_{0,a}$ (b) од логаритма концентрације јона литијума за платинску, а на сл. 6 дате су одговарајуће зависности за златну электроду. Нагиби ових зависности, као што је познато, одређују вредности катодног и анодног коефицијента преноса. Вредности нађене из нагиба су приближно једнаке са збиром блиским јединици, као што се види из таблице I, што значи да је и коефицијент преноса електродне реакције α близак 0,5.

Ако се упореде вредности i_0 из таблице I, нпр. за 1 M раствор литијум перхлората и има у виду вредност i_0 за исти раствор, добијена на литијумској

радној електроди, која износи⁹ $1,35 \cdot 10^{-3}$ A/cm², долази се до закључка да материјал радне електроде има извесног утицаја на кинетику испитиване електродне реакције. Густине струје измене таложења и растварања литијума расту у низу Pt < Au < Li. Величина ефекта није, међутим, нарочито изражена и укупна разлика је за фактор приближно 2. Овакве мале разлике у вред-



Слика 4 Figure

Типично η — i зависности за таложење и растварање литијума на златној електроди.

Typical η — i dependences for deposition and dissolution of lithium at a gold electrode.

○—0,16 ▲—0,25, □—0,5, ●—1,0, △—1,5 mol/l LiClO₄

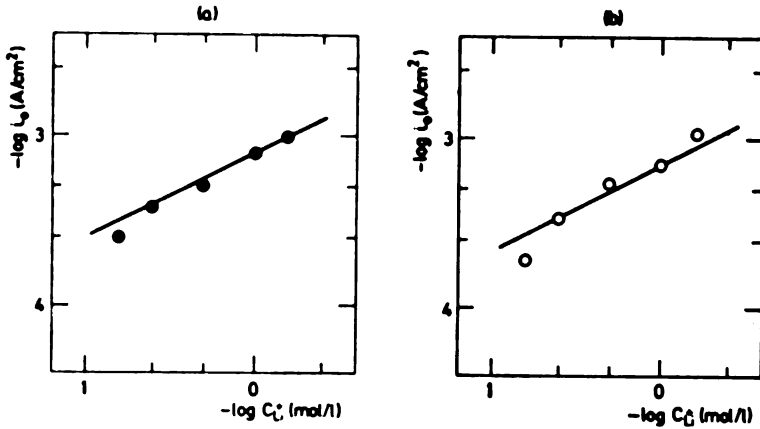
ТАБЛИЦА I TABLE

Средње густине струје измене за таложење и растварање литијума на платини и злату (LiClO₄ у PC, 22°)

Average exchange current densities of deposition and dissolution of lithium on platinum and gold (LiClO₄ in PC, 22°C)

C [mol/l]	Pt			Au		
	$i_{0,da} \cdot 10^4$ [A/cm ²]	$i_{0,h} \cdot 10^4$ [A/cm ²]	$i_0 \cdot 10^4$ [A/cm ²]	$i_{0,da} \cdot 10^4$ [A/cm ²]	$i_{0,h} \cdot 10^4$ [A/cm ²]	$i_0 \cdot 10^4$ [A/cm ²]
0,16	1,76 ± 0,2	2,50 ± 0,3	2,14 ± 0,5	3,97 ± 0,4	4,29 ± 0,3	4,13 ± 0,7
0,25	3,40 ± 0,4	2,71 ± 0,2	3,05 ± 0,6	6,23 ± 0,5	6,80 ± 0,3	6,52 ± 0,8
0,5	5,27 ± 0,6	4,29 ± 0,6	4,78 ± 1,2	6,24 ± 0,7	6,92 ± 0,7	6,58 ± 1,4
1,0	6,92 ± 0,8	6,80 ± 0,7	6,86 ± 1,5	11,9 ± 1,0	11,9 ± 0,9	11,9 ± 1,9
1,5	10,4 ± 0,9	9,56 ± 0,8	9,98 ± 1,7	17,2 ± 0,9	17,2 ± 1,0	17,2 ± 1,9
α_a		0,48			0,46	
α_k		0,50			0,52	

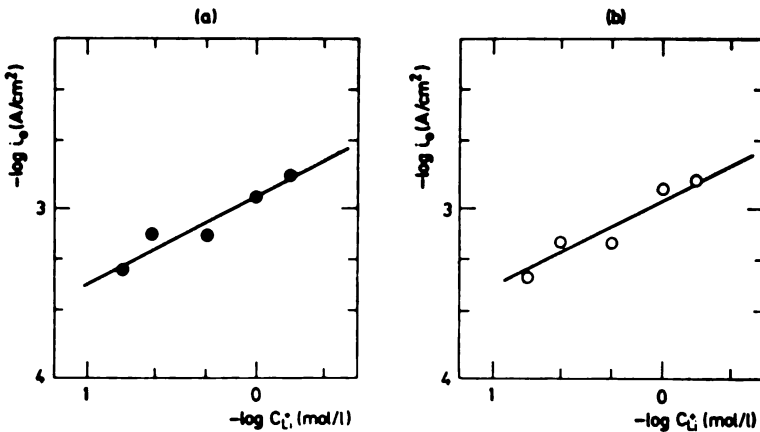
ностима густине струје измене карактеристичне су нпр. за процесе таложења и растварања метала на кристалним равнинама различите оријентације, тј. различите густине паковања атома¹². Претпоставка која се очигледно намеће



Слика 5 Figure

Зависности (а) $\log i_{0,h} - \log [Li^+]$ и (б) $\log i_{0,a} - \log [Li^+]$ за платинску электроду.

Dependences (a) $\log i_{0,h} - \log [Li^+]$ and (b) $\log i_{0,a} - \log [Li^+]$ at a platinum electrode.



Слика 6 Figure

Зависности (а) $\log i_{0,h} - \log [Li^+]$ и (б) $\log i_{0,a} - \log [Li^+]$ на златној електроди.

Dependences (a) $\log i_{0,h} - \log [Li^+]$ and (b) $\log i_{0,a} - \log [Li^+]$ at a gold electrode.

је да се на платинској и златној електроди формира површински слој легуре или интерметалног једињења по саставу богат литијумом, а по структури близак структури самог литијума. На тај начин, таложење и растварање литијума се одиграва, у случају све три електроде које су поређене, на по-

вршинама које се мало разликују како по садржају литијума, тако и по структури, па су и разлике у густинама струје измене релативно мале.

На крају, интересантно је напоменути да су у овом раду под сасвим различитим условима и другом експерименталном техником добијене вредности густине струје измене, на пример, за 1 M LiClO₄ око $1 \cdot 10^{-3}$ A/cm², тј. блиске већ саопштеним у литератури^{9,13-15}. Наиме, на основу знатно више вредности густине струје измене литијумске електроде у растворима LiClO₄ у диметилсулфиту (око 10^{-2} A/cm² за 0,5 M раствор)¹⁶, изнето је мишљење¹⁶ да су саопштене вредности густине струје измене литијумске електроде за одговарајуће растворе у пропилен-карбонату^{13,14} ниже од стварних за фактор 5—10 при чему је као вероватни узрок одступања узет ефект неравномерне расподеле густине струје на радној електроди. У доцнијим радовима^{9,15,17} ово мишљење није потврђено експерименталним резултатима, па је изнета претпоставка да су ниже вредности густине струје у пропилен-карбонату последица разлика диполног карактера растварача^{15,17}. Резултати овог рада могу се схватити као нова потврда ове претпоставке.

S U M M A R Y

KINETICS OF DEPOSITION AND DISSOLUTION OF LITHIUM AT SOME METAL ELECTRODES IN SOLUTIONS OF LITHIUM PERCHLORATE IN PROPYLENE CARBONATE

OLIVERA Ž. PAVLOVIĆ

*Centre of Chemical Power Sources, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
Batajmički put 23, YU-11080 Zemun Polje*

and

MILAN V. VOJNOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

Kinetics of deposition and dissolution of lithium at platinum and gold electrodes in solutions of lithium perchlorate (0.16—1.5 mol/l) in propylene carbonate has been investigated. It was established, using cyclic voltammetry, that alloying of the electrode metal with lithium (or formation of intermetallic compounds) occurs at potentials more positive than the reversible potential of a lithium electrode. At such electrode surface, obtained keeping the working electrode at reversible potential of the lithium electrode for some time, exchange current densities for deposition and dissolution of lithium have been determined using the pulse potentiostatic method. Electrode material (or intermetallic compounds formed at electrode surface) exhibits a slight effect on the kinetics and exchange current densities increase in sequence of electrode materials Pt < Au < Li.

(Received 18 January 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. O. Besenhard, G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 1 (1976)
2. G. Eichinger, J. O. Besenhard, *Ibid.*, **72**, 1 (1976)
3. A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1547 (1971)
4. A. N. Dey, *Ibid.*, **114**, 823 (1967)
5. M. M. Nicholson, *Ibid.*, **121**, 734 (1974)
6. J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Electrochim. Acta*, **20**, 513 (1975)
7. Б. Н. Кабанов, И. И. Астахов, И. Г. Киселева, *Усп. Хим.*, **34**, 1813 (1965)
8. J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 329 (1974)
9. О. Ж. Павловић, М. В. Војновић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **43**, 591 (1978)
10. H. Gerischer, W. Vielstich, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, **3**, 16 (1955)
11. B. Burrows, R. Jasinski, *J. Electrochem Soc.*, **115**, 365 (1968)
12. A. Damjanović, T. H. V. Setty, J. O' M. Bockris, *Ibid.*, **113**, 429 (1966)
13. S. Meibuhr, *Ibid.*, **117**, 56 (1970)
14. R. F. Scar, *Ibid.*, **117**, 295 (1970)
15. Т. В. Кузнецова, И. А. Кедринский, Е. Г. Иванов, Г. П. Потапова, *Электрохимия*, **12**, 1453 (1976)
16. W. H. Tiedemann, D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1624 (1973)
17. J. Jorné, C. W. Tobias, *Ibid.*, **121**, 994 (1974).

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ТАЛОЖЕЊЕ И РАСТВАРАЊЕ ЛИТИЈУМА У РАСТВОРИМА ЛИТИЈУМ-БРОМИДА У ПРОПИЛЕН-КАРБОНАТУ

ОЛИВЕРА Ж. ПАВЛОВИЋ

*Центар за хемијске изворе енергије, Институт за хемију, технологију и металургију,
Бајаннички пут 23, 11080 Земун Поље*

и

МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 18. јануара 1978)

Испитани су кинетика и механизам електрохемијског таложења и раствања литијума у растворима литијум-бромиди и литијум-перхлората уз варирање концентрације литијум-бромиди при константној укупној концентрацији литијумских соли. Методом импулсног искључења константне струје одређене су зависности активационе пренапетости катодног и анодног процеса од густине струје у области малих поларизација литијумске електроде за неколико раствора са различитим концентрацијама литијум-бромиди. Из добијених зависности одређене су вредности густина струје измене. Установљено је да се струја измене повећава са укупном концентрацијом литијум-бромиди у раствору. Дискутован је механизам који може да објасни добијене експерименталне резултате, а заснива се на директном учешћу солватизованих јонских парова LiBr(S) у електродном процесу.

Утицај анјона на кинетику и механизам електрохемијског таложења и раствања литијума у неводним растворима електролита на бази органских растварача је готово неиспитан. У литератури постоје само оскудни, у извесној мери систематизовани подаци о упоредним одређивањима кинетике ове електродне реакције за растворе неких литијумских соли у пропилен-карбонату (у даљем тексту — PC) при чему су анјони електролита били ClO_4 , AlCl_4 , BF_4 и PF_6 ¹. Ови анјони граде са литијумом соли релативно добро растворне у PC. Осим тога, због малих разлика специфичног наелектрисања у погледу солватације и тенденције формирања јонских парова са јонима литијума наведени анјони требало би да се понашају врло слично. Стога се у овом низу анјона нису могли ни очекивати нарочито изражени специфични ефекти на кинетику електродне реакције Li/Li^+ , што су експериментални резултати и показали¹.

Специфични ефекти анјона на кинетику и механизам електрохемијског таложења и раствања литијума могли би се очекивати код анјона халогена који са јонима литијума формирају јонске парове (LiCl и LiBr са константама асоцијације $5,57 \cdot 10^2$ и $1,9 \cdot 10^1$ у PC, респективно²) и/или тешко растворне соли (LiF и LiCl са растворљивошћу $< 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l и $0,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l у PC, респективно³). Специфични ефекти на кинетику и механизам електродне

реакције Li/Li^+ у оваквим случајевима могли би да се испоље преко утицаја на формирање површинских слојева литијумских соли на електроди, што је иначе предмет интензивног проучавања и дискусије у литератури⁴⁻⁸, или путем учешћа анјона и солватизованих јонских парова у електродној реакцији. Проучавање специфичних ефеката анјона халогена на кинетику и механизам електродне реакције Li/Li^+ је, међутим, често веома непоуздано, јер због мале растворљивости одговарајућих соли, није могуће систематско варирање концентрације анјона. У овом погледу LiBr у РС представља изузетак због веома добре растворљивости ($2,43 \text{ mol/kg}$ растварача⁹), па је овај електролит и одабран за испитивање утицаја анјона у оквиру овог рада. Треба напоменути да због добре растворљивости у већини органских растварача и умерене асоцијације, LiBr представља веома интересантан електролит за електрохемијске изворе енергије са литијумском електродом, а у извесним случајевима и једини електролит који је оправдано применити, на пример, код електрохемијског извора енергије система Li/LiBr , LiClO_4 , $\text{PC}|\text{LiBr}$, PC/Br_2 ¹⁰.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД

За припремање раствора електролита коришћени су пречишћени РС, LiClO_4 и LiBr . Методе пречишћавања и контроле као и експериментална техника описани су у нашем претходном раду¹¹.

Припремљено је пет серија раствора LiBr и LiClO_4 у РС при чему је концентрација LiBr била 0,1, 0,25, 0,5, 0,7, и 1,0 mol/l, док је укупна концентрација литијумских соли одржавана константном на 1,5 mol/l додатком LiClO_4 . Припремљени раствори су садржавали испод 25 ppm воде. Око 30 cm³ раствора је стављено у ћелију за електрохемијска мерења, код које су радна, супротна и референтна електрода биле од литијума (99,9%). Опис ћелије за електрохемијска мерења и начина припреме површине електрода дат је у претходном раду¹¹. Кроз раствор је преко фрите провођен пречишћен сув аргон. Сви радови око припреме раствора, електрода и др. као и сама електрохемијска мерења вршени су у херметички затвореној комори у атмосфери сувог аргона (<20 ppm влаге) на 22°.

Електрохемијска мерења вршена су помоћу инструмената који су специфицирани у ранијем раду¹¹, а састојали су се у одређивању активационе пренапетости у функцији густине струје за област малих поларизација методом импулсног искључења константне струје¹¹⁻¹⁴. Пре мерења електрода је третирана пулсом константне анодне струје (20 mA/cm², 10 s) у циљу одстрањивања површинског слоја литијумских соли¹¹⁻¹⁴.

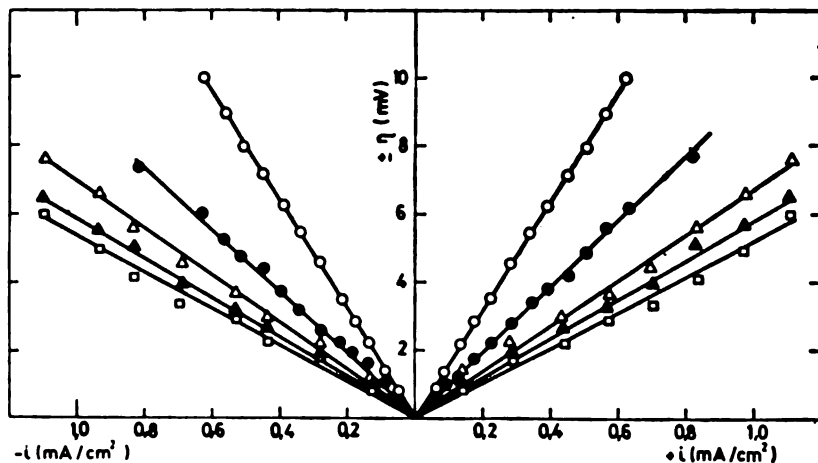
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На сл. 1. приказане су типичне анодне и катодне зависности активационе пренапетости од густине струје за растворе са различитим концентрацијама LiBr . Из нагиба оваквих правих израчунаване су вредности густина струје измене¹¹, па су за већи број мерења израчунаване за сваки раствор средње вредности дате у табlici I. На основу добијених средњих вредности густина струје измене, i_0 , и познатих вредности укупне концентрације литијум-бромида, $[\text{LiBr}]_T$, може се конструисати дијаграм зависности $\log i_0$ — $\log [\text{LiBr}]_T$ приказан на сл. 2. Као што се види, зависност је приближно представљена правом линијом чији је нагиб близак 0,5. Чињеница да се струја измене повећава са концентрацијом литијум-бромида при константној укупној концентрацији литијумских соли представља неочекиван ефекат. Наиме, заменом LiClO_4 код кога асоцијација може да дође до изражаја тек

при високим концентрацијама са LiBr који је асоциран у далеко већем степenu, логично је очекивати да се концентрација слободних јона литијума у раствору смањује. При произвољном механизму укупне реакције



(где S означава растварач, а $\text{Li}(\text{S})^+$ солватизовани јон литијума) ово би довело до смањења струје измене.



Слика 1 Figure

Анодне и катодне зависности активационе пренапетости од густине струје (22° , $[\text{Li}^+]_{\text{T}} = 1,5 \text{ mol/l}$)

Anodic and cathodic dependences of the activation overvoltage on the current density (22° , $[\text{Li}^+]_{\text{T}} = 1,5 \text{ mol/l}$) $[\text{LiBr}]_{\text{T}}$, mol/l: \circ — 0,1 M, \bullet — 0,25 M, \triangle — 0,5 M, \blacktriangle — 0,7 M, \square — 1,0 M.

Просто објашњење уоченог супротног ефекта могло би да се заснива на томе да у присуству литијум-бромида долази до повећања растворљивости површинског слоја литијумских једињења (Li_2CO_3 , LiOH), који обично

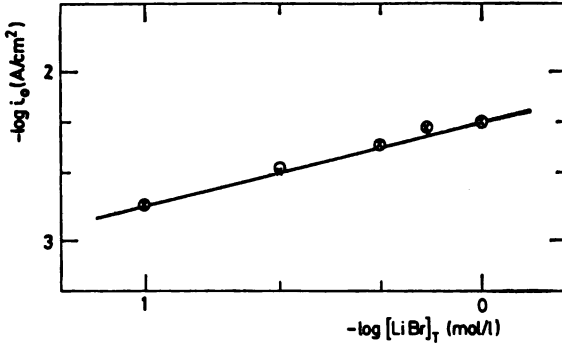
ТАБЛИЦА I TABLE

Гушћине струје измене за растворе различитог састава
Exchange current densities for solutions of different composition

$[\text{LiBr}]_{\text{T}}$ (mol/l)	0,1	0,25	0,5	0,7	1,0
$[\text{LiClO}_4]_{\text{T}}$ (mol/l)	1,4	1,25	1,0	0,8	0,5
$i_0 \cdot 10^3$ (A/cm ²)	$1,63 \pm 0,12$	$2,63 \pm 0,18$	$3,73 \pm 0,22$	$4,57 \pm 0,20$	$4,92 \pm 0,17$

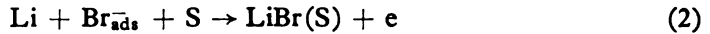
настаје интеракцијом литијума и примеса из раствора⁴⁻⁸. На тај начин „активира“ се електрода, тј. повећава густина струје измене реакције (1). Међутим, примењено претходно третирање електроде пулсевима анодне струје према резултатима ранијих радова¹¹⁻¹⁴ одстрањује у великој мери овај слој. Осим тога интуитивно је јасно да уколико би ово објашњење одговарало стварној ситуацији, струја измене не би морала показивати систематичан тренд по-

већања, тј. зависност $\log i_0 - \log [\text{LiBr}]_T$ била би слабо репродуктивна, што није случај. У сваком случају потребно је разматрати и друга могућа тумачења утицаја литијум-бромидна на струју измене.

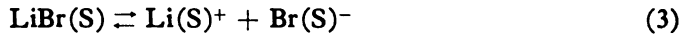


Слика 2 Figure
Зависности струје измене од
укупне концентрације литијум-
-бромидна.
The dependence of the exchange
current density on the total
concentration of lithium bromide.

(а) Алтернативно објашњење може се дати ако се укупна реакција (1) модификује тако да јон Br^- , адсорбован на електроди, буде реактант у анодном процесу, а производ реакције солватизовани јонски пар, $\text{LiBr}(\text{S})$,



који затим у раствору ступа у равнотежу дисоцијације-асоцијације



са константом асоцијације K_A .

Ако се узме да електрохемијска реакција (2) представља спори ступањ анодног процеса, густина анодне струје је дата са

$$i_a = k_a [\text{Br}^-] \exp [FV/2RT] \quad (4)$$

где ознаке имају уобичајено значење, а учињено је претпоставка да је коефицијент преноса у (2) једнак тачно 0,5. Заменом потенцијала при датој струји, V , сумом пренапетости, η , и равнотежног потенцијала E ,

$$E = E^0 + (RT/F) \ln [\text{Li}^+] \quad (5)$$

у (4), добија се после сређивања

$$i_a = k_a' [\text{Li}^+]^{1/2} [\text{Br}^-] \exp [F\eta/2RT] \quad (6)$$

Из (6) је струја измене, i_0 , по дефиницији

$$i_0 = k_a' [\text{Li}^+]^{1/2} [\text{Br}^-] \quad (7)$$

Из материјалног биланса и релевантних јонских равнотежа у раствору лако је показати да је

$$[\text{Br}^-] = [\text{LiBr}]_T / (1 + K_A [\text{Li}^+]) \quad (8)$$

заменом у (7) се добија

$$i_0 = k_a' \frac{[\text{Li}^+]^{1/2}}{1 + K_A [\text{Li}^+]} [\text{LiBr}]_T \quad (9)$$

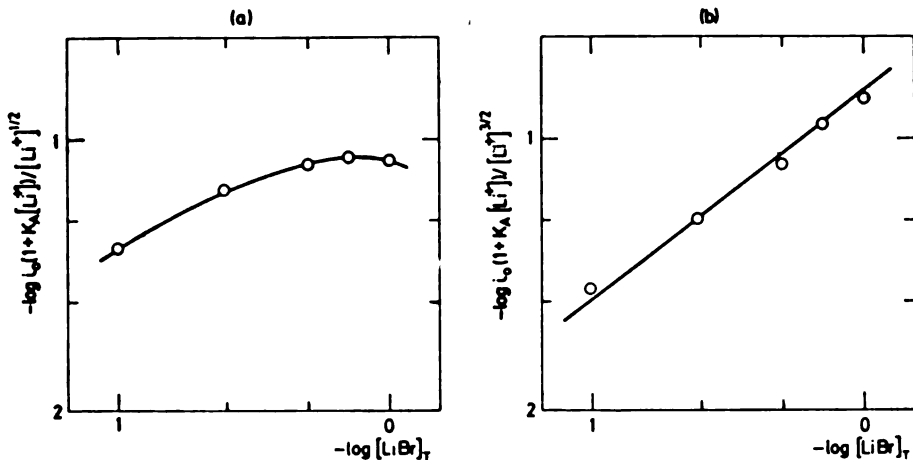
пошто (9) садржи поред $[\text{LiBr}]_T$ као променљиве у експериментима још и променљиву $[\text{Li}^+]$, то се ради једнозначне анализе зависности $\log i_0 - \log [\text{LiBr}]_T$ мора (9) написати у облику

$$i_0 \frac{1 + K_A [\text{Li}^+]}{[\text{Li}^+]^{1/2}} = k_a' [\text{LiBr}]_T \quad (10)$$

и претставити логаритам леве стране једначине (10) у функцији логаритма њене десне стране. При томе је потребно за сваки састав раствора израчунати стварну концентрацију јона литијума, $[\text{Li}^+]$. Полазећи од материјалног биланса и релевантних јонских равнотежа у раствору може се показати да се вредности $[\text{Li}^+]$ могу израчунати из једначине

$$K_A [\text{Li}^+]^2 + (1 + K_A [\text{LiBr}]_T - K_A [\text{Li}^+]_T) [\text{Li}^+] - [\text{Li}^+]_T = 0 \quad (11)$$

Са вредношћу $K_A = 1,9 \cdot 10^1$ ова једначина даје за низ раствора са $[\text{LiBr}]_T = 0,1, 0,25, 0,50, 0,70$ и $1,0 \text{ mol/l}$ и $[\text{Li}^+]_T = 1,5 \text{ mol/l}$ респективне вредности $[\text{Li}^+] = 1,40, 1,26, 1,02, 0,83$ и $0,58 \text{ mol/l}$. Са овим вредностима и експерименталним вредностима i_0 , извршена је провера релације (10) што је приказано на сл. 3а.



Слика 3 Figure

(a) Зависност $\log i_0 \left[\frac{1 + K_A [\text{Li}^+]}{[\text{Li}^+]^{1/2}} \right] - \log [\text{LiBr}]_T$

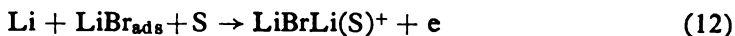
(b) Зависност $\log i_0 \left[\frac{1 + K_A [\text{Li}^+]}{[\text{Li}^+]^{3/2}} \right] - \log [\text{LiBr}]_T$

(a) The dependence $\log i_0 \left[\frac{1 + K_A [\text{Li}^+]}{[\text{Li}^+]^{1/2}} \right] - \log [\text{LiBr}]_T$

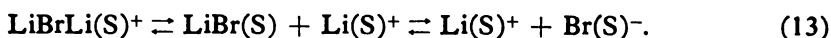
(b) The dependence $\log i_0 \left[\frac{1 + K_A [\text{Li}^+]}{[\text{Li}^+]^{3/2}} \right] - \log [\text{LiBr}]_T$

Као што се види, не добија се права са нагибом једнаким 1, већ слабо изражена криволинијска зависност. Према томе експериментални подаци нису у складу са релацијом (10), тј. не могу се објаснити реакцијом (2).

(b) Следећа могућност је да реактант у анодном процесу буде јонски пар адсорбован на електроди, а продукт солватизована јонска тројка $\text{LiBr-Li(S)}^+{}^{15-17}$



која затим у раствору ступа у равнотеже дисоцијације-асоцијације



Аналогним поступком као и у претходном случају може се показати да је израз за густину анодне струје

$$i_a = k_a'' [\text{Li}^+]^{3/2} [\text{Br}^-] \exp [F\eta/2RT] \quad (14)$$

Из (14) и (8) следи израз за струју измене

$$i_0 = k_a'' \left(\frac{[\text{Li}^+]^{3/2}}{1 + K_A[\text{Li}^+]} \right) [\text{LiBr}]_{\text{T}} \quad (15)$$

који се ради провере релације $\log i_0 - \log [\text{LiBr}]_{\text{T}}$ може написати у облику

$$i_0 \left(\frac{1 + K_A[\text{Li}^+]}{[\text{Li}^+]^{3/2}} \right) = k_a'' [\text{LiBr}]_{\text{T}} \quad (16)$$

Провера релације (16), извршена на сличан начин као у претходном случају, приказана је на сл. 3 (b). Види се да се добија права са нагибом 0,8, тј. блиским 1 као што и предвиђа релација (16). Према томе, претпоставка о директном учешћу јонског пара у анодном процесу није у противуречности са експерименталним подацима. Дата анализа експерименталних података показује да у електроодним процесима на литијумској електроди, када се ради о растворима електролита у органским растварачима у којима долази (нарочито при вишим концентрацијама) до асоцијације јона, евентуално учешће јонских парова у процесу доводи до сложених зависности струје измене од концентрација присутних јона. Извесна систематска одступања зависности $\log i_0 - \log [\text{Li}^+]$ од праволинијске и вредности коефицијената преноса које се знатно разликују од 0,5^{1,6,12,14} могу да представљају индицију да је третирање укупне електродне реакције са солватизованим јоном литијума као јединим учесником на страни раствора у одређеним случајевима симплификација стварног механизма реакције.

Мада је само на основу сагласности параметара формалне електродне кинетике са експерименталним подацима тешко дати дефинитиван суд о томе да ли се реакција (12) стварно и одиграва на површини електроде, треба указати да она не противуречи елементарним чињеницама на основу којих се може створити могућа физичка слика преноса наелектрисања кроз границу фаза. Егзистенција јонских парова у испитиваним растворима неспорна је према прорачуну на основу литературних података. Адсорпција јонског пара на површини електроде може се прихватити ако се претпостави поларни

карактер хемисорпционе везе електродне површине и јона бромид са негативним наелектрисањем на страни бромид. Извесну тешкоћу представља на први поглед, формирање јонске тројке LiBrLi^+ , јер је познато да се овакви асоцијати формирају само у растварачима са малом диелектричном константом ($\epsilon_r < 15$)^{18,19}, у које РС свакако не спада ($\epsilon_r = 65$)²⁰. Међутим, не треба изгубити из вида да реакција (12) предвиђа егзистенцију јонске тројке само у границама двојног слоја где појам макроскопске диелектричне константе губи смисао. Прорачуни, на основу детаљне структуре двојног слоја²¹, показали су код водених раствора електролита да је ефективна вредност диелектричне константе далеко мања у непосредној близини површине електроде (за воду ефективна вредност око 6, док је макроскопска вредност 78,3).

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND DISSOLUTION OF LITHIUM IN SOLUTIONS OF LITHIUM BROMIDE IN PROPYLENE CARBONATE

OLIVERA Z. PAVLOVIĆ

*Centre of Chemical Power Sources, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
Batajnicki put 23, YU-11080 Zemun Polje*

and

MILAN V. VOJNOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

The kinetics and mechanism of electrochemical deposition and dissolution of lithium in propylene carbonate solutions containing both lithium bromide and lithium perchlorate have been studied. The concentration of lithium bromide has been varied between 0.1 and 1 M but the total concentration of lithium ions in solutions has been kept constant. Using the constant current interrupter technique, the dependence of activation polarization of anodic and cathodic processes on current densities in a region of low polarization of a lithium electrode has been determined for several solutions containing different concentrations of lithium bromide. Calculated exchange current densities increased with the total concentration of lithium bromide. The proposed mechanism taking into account participation of ionic pairs, $\text{LiBr}(S)$, in the electrode process was in a good agreement with the obtained experimental results.

(Received 18 January 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. G. Meibuhr, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1320 (1971)
2. L. M. Mukherjee, D. P. Boden, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3965 (1969)
3. R. Jasinski, in „*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*“, ed. by P. Delahay, C. W. Tobias, Vol. 8, Wiley, New York 1971, p. 279
4. A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 823 (1967)

5. B. Burrows, S. Kirkland, *Ibid.*, **115**, 1164 (1968)
6. S. Meibuhr, *Ibid.*, **117**, 56 (1970)
7. J. O. Besenhard, G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 1 (1976)
8. R. Jasinski, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 1079 (1971)
9. R. Fuoss, E. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1013 (1968)
10. J. L. Weininger, F. W. Secor, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1315 (1974)
11. О. Ж. Павловић, М. В. Војновић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **43**, 591 (1978)
12. R. F. Scar, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 295 (1970)
13. W. H. Tiedemann, D. N. Bennion, *Ibid.*, **120**, 1624 (1973)
14. J. Jornè, C. W. Tobias, *Ibid.*, **121**, 994 (1974)
15. А. М. Сухотин, *Ж. физ. хим.*, **34**, 29 (1960)
16. А. М. Сухотин, Д. Н. Сабурова, Г. В. Смирнова, *Ibid.*, **35**, 347 (1961)
17. M. Dole, *Trans. Electrochem. Soc.*, **77**, 385 (1940)
18. C. A. Kraus, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 21 (1933)
19. R. M. Fuoss, C. A. Kraus, *Ibid.*, **55**, 2387 (1933)
20. A. Parker, *Quart. Rev. (London)*, **16**, 163 (1962)
21. J. O'M. Bockris, M-A. V. Devanathan, K. Miller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A274**, 55 (1963)

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ ОСОБИНЕ ОЛОВА У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА ПЕРХЛОРАТА

МИЛАН И. ЧЕКЕРЕВАЦ, ИВАН Д. ДОРОСЛОВАЧКИ

*Институт за хемију, технологију и металургију, Центар за хемијске изворе енергије,
Бајачички бр., 23, 11080 Земун Поље*

и

МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 31. августа 1978)

Испитивано је електрохемијско понашање олова у растворима HClO_4 и NaClO_4 различитих вредности рН (0—3) и константне укупне концентрације перхлорат-јона (1 mol/l). Стационарном потенцијалстатском методом и потенцијалдинамичком методом са спором променом потенцијала (0,1 mV/s) одређене су анодне и катодне зависности потенцијала оловне електроде од логаритма густине струје. У посебном низу мерења одређени су потенцијали оловне електроде при нули укупне струје. На основу добијених података извршена је анализа параметара кинетике и механизма анодног процеса — растварања олова и катодног процеса — издвајања водоника. Брзина растварања олова у зависности од експерименталних услова одређена је или брзином другог електрохемијског реакционог ступња или брзином дифузије продуката анодне реакције у раствор. Показало се да брзина издвајања водоника на олову не зависи од спорог Volmer-овог ступња механизма Volmer-Heyrovsky, већ је условљена брзином оба ступња механизма Volmer-Tafel под Temkin-овим условима адсорпције (тзв. мешовита контрола брзине реакције).

Електрохемијске особине олова у киселим растворима су релативно добро проучене када се ради о киселим растворима сулфата због њиховог значаја за развој оловних акумулатора¹. Подаци о овим особинама односе се на услове када се олово понаша као електрода типа метал/тешко растворно једињење метала (олово-диоксид, олово-сулфат).

Подаци о електрохемијским особинама олова у киселим растворима у условима када се не формирају површински слојеви су веома оскудни. Овакви подаци имају, међутим, одређени значај за решавање практичних проблема корозије као и за евентуалну примену олова као растворне негативне електроде у електрохемијским изворима енергије. Оловна електрода у киселим растворима перхлората, чијем је проучавању посвећен овај рад, помиње се у литератури као нарочито погодна растворна негативна електрода за неке електрохемијске изворе енергије посебне намене.^{2,3}

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

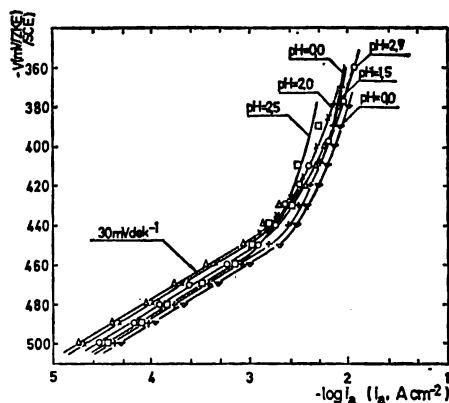
Експерименти су вршени у стакленој ћелији са одељцима за радну (оловну), референтну (засићену каломелску) и помоћну (платинску) электроду, који су раздвојени затвореним славинама. Оловна електрода (шипка пречника 8 mm, чистоће 99,985% Pb) је постављена у тefлонски држач. Пре мерења електрода је чишћена брусним папиром, одмашћена етанолом и испрана водом за проводљивост.

Из хемикалија квалитета р.а. и воде за проводљивост припремљена је серија раствора HClO_4 и NaClO_4 , при чему је варирана вредност рН раствора од 0 до 4 променом односа концентрације киселине и соли, док је укупна концентрација перхлорат-јона одржавана константном и једнаком 1 mol/l. Кроз раствор у одељку радне електроде је пре и у току мерења провођена струја пречишћеног азота.

Мерења су вршена стационарном потенциостатском методом и потенциодинамичком методом са спором брзином линеарне промене потенцијала⁴ од 0,1 mV/s. Коришћена је комбинација потенциостата (Potentiostat-Galvanostat, PAR, M 173/M 376), генератора линеарно променљивог напона (Universal Programmer, PAR, M 175) и X-Y писача Hewlett-Packard 7040 A. Потенцијал радне електроде према референтној електроди контролисан је дигиталним волтметром. У посебном низу мерења одређиван је потенцијал радне електроде при нули укупне струје. Мерења су вршена на температури $22 \pm 2^\circ$.

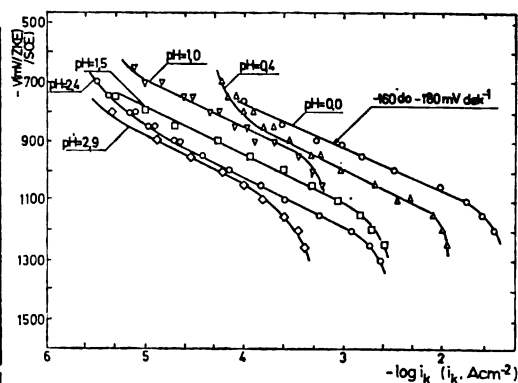
РЕЗУЛТАТИ

На сл. 1 и 2 приказане су $V - \log i$ зависности растварања олова и издвајања водоника на олову за низ раствора различите вредности рН, добијене стационарном потенциостатском методом.



Слика 1 Figure

Стационарне потенциостатске $V - \log i_A$ зависности за анодно растварање олова у растворима HClO_4 и NaClO_4 различитих вредности рН при $\text{CClO}_4^- = 1 \text{ mol/l}$
Steady-state potentiostatic $V - \log i_A$ relationships for the anodic lead dissolution in $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ solutions of various pH values at $\text{CClO}_4^- = 1 \text{ mol/l}$



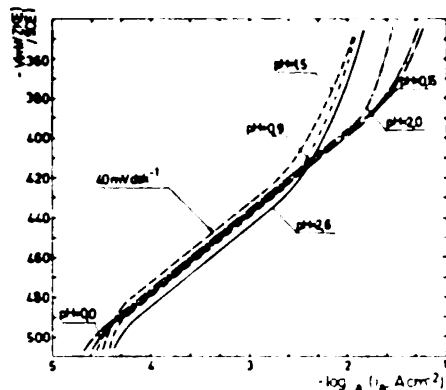
Слика 2 Figure

Стационарне потенциостатске $V - \log i_k$ зависности за издвајање водоника на олову у растворима ClO_4^- и NaClO_4 различитих вредности рН при $\text{CClO}_4^- = 1 \text{ mol/l}$
Steady-state potentiostatic $V - \log i_k$ relationships for the hydrogen evolution reaction on lead in $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ solutions of various pH values at $\text{CClO}_4^- = 1 \text{ mol/l}$

На дијаграмима може се уочити да анодне $V - \log i$ линије имају нагиб $+30 \text{ mV/dek}$, а катодне -140 до -160 mV/dek . Пораст вредности рН нема утицаја на анодне линије, док се катодне линије са порастом вредности рН

померају ка негативним потенцијалима, тј. брзина катодног процеса опада, што и треба очекивати код издвајања водоника из киселих раствора.

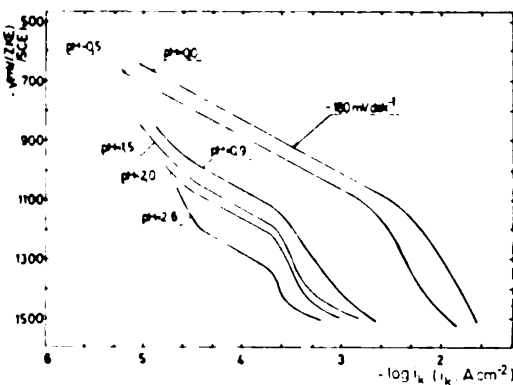
На сл. 3 и 4 приказане су $V - \log i$ зависности аналогне претходним, али добијене потенциодинамичком методом. Поређењем са дијаграмима на сл. 1 и 2 уочавају се извесне разлике. Наиме, анодне и катодне $V - \log i$ линије добијене потенциодинамичком методом имају већи нагиб и то 40 mV/dek код анодних и -180 mV/dek код катодних линија.



Слика 3 Figure

Потентиодинамичке $V - \log i_A$ зависности за анодно растварање олова у растворима HClO_4 и NaClO_4 различитих вредности pH при $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$. Брзина промене потенцијала $0,1 \text{ mV/s}$.

Potentiodynamic $V - \log i_A$ relationship for the anodic lead dissolution in $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$ solutions of various pH values at $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$. Sweep rate 0.1 mV/s .



Слика 4 Figure

Потентиодинамичке $V - \log i_k$ зависности за издвајање водоника на олову у растворима HClO_4 и NaClO_4 различитих вредности pH при $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$. Брзина промене потенцијала $0,1 \text{ mV/s}$.

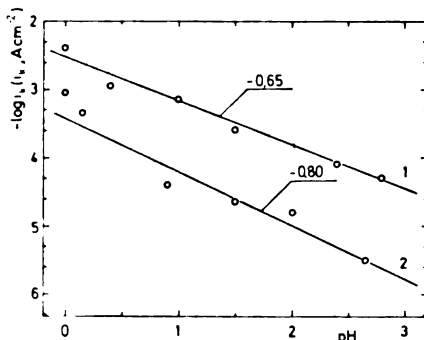
Potentiodynamic $V - \log i_k$ relationship for the hydrogen evolution reaction on lead in $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ solutions of various pH values at $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$. Sweep rate 0.1 mV/s .

На сл. 5 дате су зависности густине катодне струје (одређене при константном потенцијалу) од вредности pH, добијене на основу стационарних

Слика 5 Figure

Крива 1, зависност густине катодне струје (при $V = -1000 \text{ mV}$ према ZKE) од вредности pH у растворима HClO_4 и NaClO_4 при $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$ (стационарна потенциостатска мерења). Крива 2, зависност густине катодне струје (при $V = -1000 \text{ mV}$ према ZKE) од вредности pH у растворима HClO_4 и NaClO_4 при $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$ (потентиодинамичка мерења).

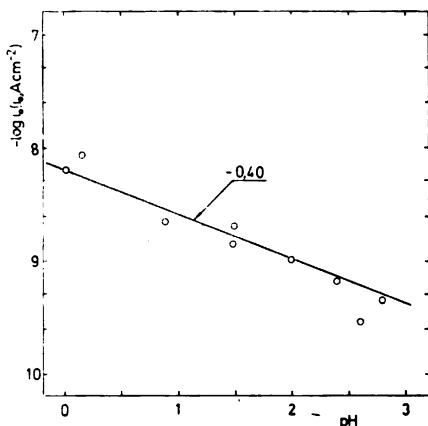
Curve 1, dependence of the cathodic current density (at $V = -1000 \text{ mV}$ vs. SCE) on pH value in $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$ solutions at $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$ (steady-state potentiostatic measurements). Curve 2, dependence of the cathodic current density (at $V = -1000 \text{ mV}$ vs. SCE) on value in $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ solutions at $C_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/l}$ (potentiodynamic measurements).



потенциостатских (крива 1) односно потенциодинамичких (крива 2) мерења. Добијени резултати показују да је ред катодне реакције по водоничним јонима 0,65 (стационарна потенциостатска мерења) и 0,80 (потенциодинамичка мерења). При одговарајућем испитивању зависности анодне реакције од вредности рН установљено је да је ред ове реакције по водоничним јонима једнак нули.

На сл. 6 приказана је зависност логаритма густине струје измене од вредности рН за издвајање водоника на олову. Вредности густине струје измене крећу се од 10^{-8} до 10^{-10} A/cm², што се може упоредити са расположивим подацима за киселе растворе⁵⁻¹⁰, према којима је ова вредност 10^{-7} до 10^{-13} A/cm². За киселе растворе перхлората¹⁰ вредност густине струје измене креће се од 10^{-7} до 10^{-11} A/cm² а вредност нагиба кривих поларизација од -130 до -200 mV/dek.

Мерења потенцијала радне електроде при нули укупне струје показала су да се вредности добијене непосредно после уроњавања радне електроде у раствор постепено померају са временом ка позитивнијим вредностима.



Слика 6 Figure

Зависност густине струје измене за издвајање водоника од вредности рН у растворима HClO₄ и NaClO₄ при C_{ClO₄⁻} = 1 mol/l.

Dependence of the exchange current density on pH value for hydrogen evolution reaction in HClO₄ + NaClO₄ solutions at C_{ClO₄⁻} = 1 mol/l.

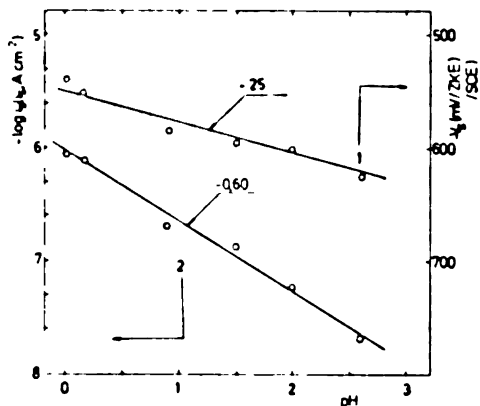
На сл. 7, крива 1, приказане су вредности потенцијала добијене непосредно после уроњавања радне електроде у раствор у функцији вредности рН, које се мењају приближно -25 mV по јединици рН. Међутим, вредности потенцијала при нули укупне струје добијене један час после уроњавања електроде у раствор не зависе од рН и њихова средња вредност износи -522 mV/ЗКЕ.

На сл. 7, крива 2, дата је зависност логаритма анодне густине струје, која се добија екстраполацијом анодних $V - \log i$ линија на стационарни потенцијал при нули укупне струје измерен непосредно после уроњавања радне електроде у раствор. Види се да овако добијена анодна струја зависи од вредности рН (нагиб зависности је око $-0,60$). Међутим, анодне струје добијене екстраполацијом на стационарни потенцијал при нули укупне струје, измерен један час после уроњавања електроде у раствор, не зависе од вредности рН и крећу се око вредности $2 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Слика 7 Figure

Крива 1, зависност остационарног потенцијала при нули густине струје одмах после урочавања електроде у раствор, V_1 , од вредности pH у растворима HClO₄ и NaClO₄ при $C_{ClO_4} = 1 \text{ mol l}$. Крива 2, зависност густине струје i_1 (при $V = V_1$) од вредности pH у растворима HClO₄ и NaClO₄ при $C_{ClO_4} = 1 \text{ mol l}$.

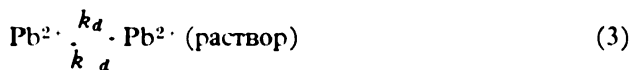
Curve 1, dependence of the steady-state potential at zero current density immediately after immersion of the electrode in the solution, V_1 , on pH value in HClO₄ · NaClO₄ solutions at $C_{ClO_4} = 1 \text{ mol l}$. Curve 2, dependence of the current density i_1 (at $V = V_1$) on pH value in HClO₄ · NaClO₄ solutions at $C_{ClO_4} = 1 \text{ mol l}$.



ДИСКУСИЈА

1) Анодни процес

Пошто је ред анодне реакције по водоничним јонима једнак нули ни водонични јони ни вода не могу бити реактанги. Због слабо изражене тенденције да се специфично адсорбују на олову¹¹ (а такође и на осталим металима⁸) и чињенице да не формирају комплексе са оловом, анјони ClO₄ такође не долазе у обзир као учесници анодне реакције. Према томе, под одабраним експерименталним условима може се претпоставити да анодни процес тече по релативно простом механизму:



чији је крајњи продукт акво-комплексни јон олова Pb²⁺, а Pb⁺_{ads} представља хипотетичну интермедијерну јонску врсту једновалентног олова адсорбовану на електроди.

У стационарном стању је брзина којом настаје аквокомплексни јон Pb²⁺ једнака брзини његове дифузије у раствор. Пошто је мера брзине којом настаје јон Pb²⁺ разлика парцијалне анодне (i_2) и катодне (i_{-2}) струје другог електрохемијског ступња, то се за дифузиону струју (i) може написати

$$i_d = k_a C_{Pb^{2+}} = \frac{2FD_{Pb^{2+}}}{\delta} \cdot C_{Pb^{2+}} \cdot (-i_2 - i_{-2}) \tag{4}$$

где је $C_{Pb^{2+}}$ концентрација Pb²⁺ јона у приелектродном слоју, док остале ознаке имају уобичајено значење.

Пошто је

$$i_2 = k_2 \exp \left[\frac{3FV}{2RT} \right] \quad (5)$$

$$i_{-2} = k_{-2} C_{Pb^{2+}} \exp \left[\frac{FV}{2RT} \right] \quad (6)$$

(под претпоставком $\beta_2 = \beta_{-2} = 0,5$), то се уврштавањем (5) и (6) у (4) добија после сређивања израз за концентрацију Pb^{2+} јона у приелектродном слоју. Ако се овај израз уврсти у једначину

$$i_a = i_d = k_d C_{Pb^{2+}} \quad (7)$$

која одржава чињеницу да је у стационарном стању укупна анодна струја једнака струји дифузије Pb^{2+} јона у раствор, добија се

$$i_a = \frac{k_d k_2 \exp \left[\frac{3FV}{2RT} \right]}{k_{-2} \exp \left[-\frac{FV}{2RT} \right] + k_d} \quad (8)$$

Анализа једначине (8) показује да постоје два гранична случаја. У првом граничном случају за $k_{-2} \exp \left(-\frac{FV}{2RT} \right) \ll k_d$ (активациона контрола брзине процеса) ова једначина се трансформише у израз

$$i_a = k_2 \exp \left(\frac{3FV}{2RT} \right). \quad (9)$$

У другом граничном случају за $k_{-2} \exp \left(-\frac{FV}{2RT} \right) \gg k_d$ (дифузиона контрола брзине процеса) добија се израз

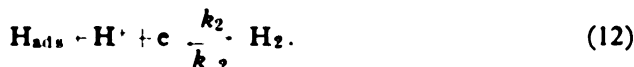
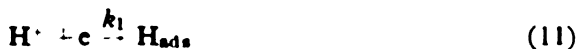
$$i_a = (k_d k_2 / k_{-2}) \exp \left(\frac{2FV}{RT} \right). \quad (10)$$

Експерименталне вредности нагиба анодних $V - \log i$ зависности и реда анодне реакције по водоничним јонима, дате у претходном одељку, одговарају за случај потенциодинамичких мерења једначини (9), а за случај стационарних потенциостатских мерења једначини (10). Ово индицира да у типично стационарним условима мерења, тј. при дужем контакту електроде са раствором, долази до прелаза са активационе на дифузиону контролу брзине анодног процеса. Као што је познато, код метала са релативно великом брзином спонтаног електрохемијског растварања (велика струја измене за реакцију $M \rightarrow M^{2+} + ze$, на којима се водоник издваја уз велику пренапетост, успостављање дифузионе контроле брзине анодног процеса у условима водоничне корозије треба очекивати као нормалну појаву. Параметри кинетике карактеристични за ову појаву могу се установити код низа метала и под хидродинамичким условима када механизам транспорта није строго дефинисан (дакле не само у случају ротационе диск електроде)¹².

Очигледно је да при оваквом стању ствари и код оловне електроде евентуална појава праволинијског дела на катодним $V - \log i$ линијама у околини стационарног потенцијала при нули укупне струје не одговара издвајању водоника већ редукцији јона олова из приелектродног слоја. Тек пошто се достигне гранична струја овог процеса катодна $V - \log i$ линија прелази у праволинијски део који одговара издвајању водоника.

2) Катодни процес

Олово припада групи метала на којима се водоник издваја са великом пренапеташћу (Hg, Zn и др.) и за коју је карактеристичан механизам Volmer (11)-Heyrovsky(12) са спорим Volmer-овим ступњем^{5,13-15}.



Међутим, анализа параметара за овај механизам под Langmuir-овим и Temkin-овим условима адсорпције¹⁶⁻¹⁸ показује да се ни у ком случају не могу добити нагиби катодних $V - \log i$ линија од -180 mV/dek . Овако високе нагибе предвиђа само механизам Thomas-a¹⁹.



(који припада категорији спрегнутих механизма) и то под Temkin-овим условима адсорпције. Код овог механизма елементарне реакционе ступњеве представљају реакције Volmer-a (13) и Tafel-a (14), за које су брзине повратних реакција занемарљиво мале. У оваквом случају степен покривености атомским водоником (θ) не може се добити из услова равнотеже једног од реакционих ступњева, већ се мора израчунати из услова да у систему влада стационарно стање. Према томе, не постоји ступањ који одређује брзину реакције, него је укупна брзина реакције под тзв. мешовитом контролом оба ступња.

Под Temkin-овим условима адсорпције ($0,2 < \theta < 0,8$) по достизању стационарног стања, брзине ступњева (13) и (14) су једнаке, тј. $i_1 = i_2$, па је (за $\beta_1 = \beta_2 = 0,5$)

$$k_1 C_H + \exp(-r\theta/2RT) \exp(-FV/2RT) = k_2 \exp(r\theta/2RT), \quad (15)$$

где је r — параметар који карактерише процес адсорпције. Из (15) следи

$$\exp(-r\theta/2RT) = (k_1 k_2^{-1})^{1/3} C_H^{-1/3} \exp(FV/2RT) \quad (16)$$

и

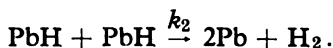
$$\exp(r\theta/RT) = (k_1 k_2^{-1})^{2/3} C_H^{2/3} \exp(-FV/3RT). \quad (17)$$

Ако се (16) уврсти у израз за брзину Volmer-овог или (17) у израз за брзину Tafel-овог ступња добија се јединствен израз за катодну струју издвајања водоника

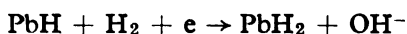
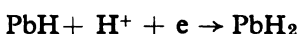
$$i_k = k_k \cdot C_H^{2/3} \exp(-FV/3RT) \quad (18)$$

Једначина (18) предвиђа нагиб катодне $V - \log i$ зависности од око -180 mV/dek и ред катодне реакције по водоничном јону од 0,67, што се добро слаже са експерименталним вредностима датим у претходном одељку.

Мада механизам Thomas-а под Temkin-овим условима аксорпције формално добро описује експерименталне резултате за издвајање водоника на олову, остаје неизвесно да ли се под одабраним експерименталним условима стварно и реализују претпоставке за њихову примену. Чињеница је да олово спада у групу $s-p$ метала са малом енергијом $M-H$ везе²⁰ и да је покривеност атомским водоником у близини равнотежног потенцијала водоника занемарљиво мала. Да ли се могу при високим негативним потенцијалима издвајања водоника на олову достићи средње вредности степена покривености атомским водоником (што је основна претпоставка за примену Temkin-ових услова адсорпције) и каква је природа хемисорпционе везе $Pb-H$, то су питања која треба у даљем раду разјаснити као потврду оправданости примене предложеног механизма. Извесни подаци^{21,22} индицирају формирање хемисорпционе везе са карактером хидрида, које нарочито долази до изражаја при високим катодним густинама струје и представља узрок појаве тзв. катодне дезинтеграције олова уз формирање колоидних честица олова у раствору. Уколико долази до формирања хидрида олова, механизам (13)—(14) може се представити у облику



При високим степенима покривености површине са PbH , тј. при високим густинама струје процеси типа



доводе до стварања испарљивог PbH_2 , који се затим у раствору разлаже на олово и водоник, што може да представља објашњење појаве катодне дезинтеграције олова.

3) Параметри процеса корозије

У случају активационе контроле брзине анодног процеса стационарни потенцијал при нули укупне струје (тј. при једнакости анодне и катодне струје), V_s , има карактер потенцијала корозије. На тај начин лако се долази до израза

$$V_s = K_1 + (4RT/11F) \ln C_{H^+} \quad (21)$$

где је K_1 константа. Једначина (21) даје зависност V_s од вредности pH , која је у доброј сагласности са експериментално добијеном зависношћу, кад се вредности V_s мере непосредно после уроњавања радне електроде у раствор.

У случају дифузионе контроле брзине анодног процеса лако је показати да стационарни потенцијал при нули укупне струје нема карактер потенцијала корозије, већ представља равнотежни потенцијал оловне електроде за концентрацију Pb^{2+} јона у приелектродном слоју (акумулираних услед спонтаног електрохемијског растварања)

$$V_s^0 = K_2 + (RT/2F) \ln C_{Pb^{2+}} \quad (22)$$

где је K_2 константа. Потенцијал V_i^c не зависи од вредности рН раствора, што је експериментално и утврђено за вредности стационарног потенцијала при нули укупне струје измерених после дужег контакта електроде и раствора.

Израз за струју корозије у случају активационе контроле анодног процеса добија се када се (21) уврсти у (9)

$$i_c = K_3 C_{H^+}^{6/11} \quad (23)$$

где је K_3 константа.

Аналогним поступком добија се у случају дифузионе контроле процеса да је i_c^0 константа

$$i_c^0 = K_4 \quad (24)$$

тј. ова струја нема карактер струје корозије већ струје измене за константну концентрацију $C_{Pb^{2+}}$ јона у приелектродном слоју.

Резултати за зависности $\log i_c - \text{pH}$ и $\log i_c^0 - \text{pH}$, дати у претходном одељку, у доброј су сагласности са једначинама (23) и (24).

Аутори изражавају захвалност Републичкој заједници науке СР Србије, која је финансирала овај рад.

S U M M A R Y

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF LEAD IN ACID PERCHLORATE SOLUTIONS

MILAN I. ĆEKEREVAČ, IVAN D. DOROSLOVAČKI

*Centre of Chemical Power Sources, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,
Batajnik put 23, YU-11080 Zemun Polje*

and

MILAN V. VOJNOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

The anodic and cathodic V - $\log i$ relationships at a lead electrode in solutions of perchloric acid and sodium perchlorate of different pH values (0-3) and constant total concentration of perchlorate ions (1 mol/l) have been determined by potentiostatic steady-state and potentiodynamic (with slow sweep rate) methods. For the anodic process of lead dissolution two different sets of mechanistic parameters were obtained indicating that the rate of the overall anodic reaction can be activation or diffusion controlled depending on experimental conditions. Under the conditions when activation control prevails, the second electrochemical step in the overall anodic reaction appears to be the rate determining step. The cathodic V - $\log i$ relationships for hydrogen evolution on lead electrode exhibited high slopes (close to -180 mV/dec). From the cathodic V - $\log i$ lines at different pH values of solution, low exchange current densities (in the range 10^{-8} — 10^{-10} A/cm²) and fractional reaction order of hydrogen ions have been determined. On the basis of these results it was pointed out that the Volmer-Tafel mechanism, when rate of the overall cathodic process is under mixed control of both steps, gives (under Temkin conditions of adsorption) values of mechanistic parameters close to the experimental ones.

(Received 31 August 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Burbank, A. C. Simon, E. Willihnganz, in C. W. Tobias, Ed., „*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*“, vol. 8, Wiley-Interscience, New York, 1971, pp. 157—251
2. J. P. Schrodt, W. J. Otting, J. O. Schoegler, D. N. Craing, *Trans. Electrochem. Soc.*, **90**, 405 (1946)
3. Н. К. Михайлова, И. А. Агүф, М. А. Дасоян, Л. Б. Терникова, „Сборник работ по химическим источникам тока“, в. 9, Энергия, Ленинград, 1974, стр. 6—11.
4. ASTM Standard Recommended Practice G5-72, „1976 Annual Book of ASTM Standards“, Part 10, ASTM, Philadelphia, 1976, pp 592—602
5. H. T. Kuhn, C. I. Mortimer, *J. Electroanal. Chem.*, **34**, 1 (1972)
6. D. J. G. Ives, F. R. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 217 (1967)
7. P. Ruetschi, B. D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 406 (1957)
8. J. O'M. Bockris, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **9**, 31 (1964)
9. Я. Колотыркин, А. Фрумкин, *Журн. Физ. Хим.*, **15**, 346 (1941)
10. I. M. Tordesillas, L. P. Bicelli, *Z. Elektrochem.*, **63**, 1049 (1959)
11. В. Ф. Иванов, Э. Н. Ушакова, *Электрохимия*, **9**, 787 (1973)
12. S. Milonjić, M. Vojnović, Communication presented at 5th Soviet Conference on Electrochemistry, Moscow, 1975
13. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **26**, 532 (1957)
14. P. Ruetschi, P. Delahay, *J. Chem. Phys.*, **23**, 195 (1955)
15. J. O'M. Bockris, D. B. Matthews, *Disc. Faraday Soc.*, **39**, 239 (1965)
16. R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1053 (1958)
17. J. O'M. Bockris, E. C. Potter, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 169 (1952)
18. B. E. Conway, M. Salomon, *Electrochim. Acta*, **9**, 1599 (1964)
19. J. G. N. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1603 (1961)
20. J. O'M. Bockris, H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 428 (1964)
21. H. W. Salzberg, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 146 (1953)
22. L. W. Gastwirt, H. W. Salzberg, *Ibid.*, **104**, 701 (1957)

LES FORMES DE CRISTALLISATION DE LA PHASE SOLIDE DU
PERCHLORATE DE FLAVYLIUM ET SES SINGULARITÉES

SLOBODAN M. RISTIĆ, JELISAVETA M. BARANAC, DRAGIŠA Ć. SPIRIDONOVIĆ

*Institut de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B.p. 550,
YU-11001 Belgrade*

et

RANKA P. MILINKOVIĆ

Laboratoire de microscopie électronique de l'Université, Belgrade

(Reçu le 7 juin 1978)

Le perchlorate de flavylium peut être considéré comme le membre initial (c.à.d. fondamental) de la classe des sels flavyliques, hydroxylés, satisfaisant la formule générale $[C_{15}H_{11-n}O \cdot (OH)_n]X$ (n = nombre des groupes hydroxyl substitués)¹. Cette communication traite de quelques résultats de recherches, faites sur des échantillons de ce perchlorate synthétisés et bien purifiés par nous, en utilisant les méthodes de microscopie optique en lumière ordinaire et polarisée, aussi bien que la microscopie électronique. La spectrophotométrie absorptiométrique UV, VIS, IR, ainsi que reflexiométrique, ont été aussi appliquées. Les conclusions principales sur la nature de la phase solide du perchlorate de flavylium sont les suivantes: cette phase est quasi-cristalline et ne peut subsister qu'en présence d'une acidité immanente (même à l'état solide); la liaison chimique avec l'anion perchlorate est sûrement plus covalent que dans le perchlorate d'ammonium (les valeurs des IR-frequences en donnent une bonne preuve); la cristallisation véritable peut être amorcée dans la phase solide, sous des circonstances inhabituelles y réalisées par une hydrolyse superficielle recouvrant les plaquettes quasi-cristallines d'une couche protectrice formée par les produits d'hydrolyse. Les germes véritables amorçant la cristallisation sont, dans ces circonstances, très probablement, formés par les microcristaux métalliques apparaissant pendant le traitement des préparations pour la microscopie électronique.

Suite à des nombreuses recherches on a constaté que l'anion du perchlorate est constitué bien symétrique. Il prend la forme d'un tétraèdre avec les atomes-O à chaque sommet, disposés à une distance de 1,408 Å autour de l'atome de chlore se trouvant au centre de ce tétraèdre². Une telle structure de l'anion perchlorate contribue à ce que l'individualité du cation partenaire se manifeste plus complètement, vue que l'effet troublant des interactions complexiantes de cet anion est réduit au minimum dans les combinaisons pareilles.

LES OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES ET MICRAPHOTOMÉTRIQUES montrent que le perchlorate de flavylium représente une substance solide quasi-cristalline qui se présente sous forme de petites plaques cassées de couleur brune-jaunâtre où l'on arrive à peine à discerner (mais, même pas toujours) des traces suggérant quelque forme géométrique (du moins floue)³. Cela veut dire que les propriétés cristallines de ce composé chimique sont loin d'être très bien prononcées. En dépit de cela, examiné entre les nicols croisées, le per-

chlorate de flavylum manifeste quand même une anisotropie assez prononcée. Les données pas trop abondantes sur le point de fusion et sur l'apparence générale de ces quasi-cristaux plaideraient pour une phase cristalline, apparemment normale.

Nos vérifications faites très consciencieusement, du point de fusion du perchlorate de flavylum (en utilisant le dispositif microscopique de Kofler et un thermomètre bien étalonné) ont montré une valeur assez reproductible pour la fusion du perchlorate de flavylum (point de fusion $175,7 \pm 0,4$ °C) qui n'est pas loin des valeurs connues dans la littérature mais qui, en tout cas, correspond à la *fusion noncongruente* de la phase solide et encore sous des circonstances un peu bizarres. Le commencement du processus de fusion ne se manifestait pas comme d'habitude sur les bords et les pics s'arrondissants, mais comme s'il commençait sur des larges superficies des „plaques“, accompagné d'un changement de la coloration fondamentale préalable. *Les spectres de réflexion* (Cf. fig. 1) prises sur trois échantillons

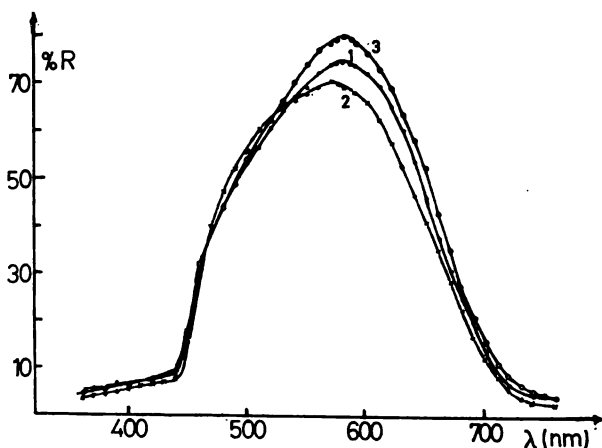


Figure 1. Spectres de réflexion des trois échantillons du perchlorate de flavylum

du perchlorate de flavylum soigneusement récrystallisés, obtenus par les différentes synthèses, n'ont montré qu'une petite différence concernant les maxima de réflexion. Or, les échantillons 2 et 3, montrant, respectivement, des petits changements hypsochromiques et bathochromiques, par rapport à 1, dans ses spectres de réflexion, avaient eux-aussi les colorations macroscopiques différentes: à savoir, 3 avait une nuance brune-orangé, tandis que 2 présentait une nuance brune-verdâtre. Nous avons établi par des expériences directes qu'une déshydratation plus poussée résulte en nuance de 3, ce qui veut dire que des toutes petites traces d'humidité provoquent déjà l'*hydrolyse* de sel en phase gazeuse.

Les remarques précitées concernant le perchlorate de flavylum nous ont poussé à étudier plus soigneusement les superficies extérieures des „platelettes“ de la phase solide. Nous avons soupçonné que par là on arriverait à des preuves plus sûres de l'existence d'une structure hétéropolaire accentuée à laquelle on devrait s'attendre par suite de l'effet de l'anion du perchlorate.

LES PERCHLORATES PUREMENT INORGANIQUES, comme par exemple ceux des métaux alcalins, ont été relativement bien étudiés. Le tableau I ci-join⁴ résume quelques données intéressantes (*A* — les formes cristallines, *B* — les phases de transformations de température). Ce qui est particulièrement intéressant pour nous, c'est qu'on peut voir de ces données que le perchlorate d'ammonium ne fait pas trop d'exception par ses propriétés des analogues irréprochablement „inorganiques“ (avant tout par sa forme cristalline et par ses phases de transformation).

TABLEAU I

Quelques données sur les structures cristallines des perchlorates des métaux alcalins (Na, K, Rb, Cs) et de l'ion d'ammonium ainsi que sur ses transformations de phases

Sels	Paramètres des élémentarépipedes			Températures de transformation (C)	Phases cristallines transformantes
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
NaClO ₄	6,48	7,06	7,08	313; 308	rhombique-cubique
KClO ₄	8,834	5,650	7,240	300	rhombique-cubique
RbClO ₄	9,27	5,81	7,53	281; 279	rhombique-cubique
CsClO ₄	9,82	6,00	7,79	224; 219	rhombique-cubique
NH ₄ ClO ₄	9,202	5,816	7,449	240	rhombique-cubique

NOS RECHERCHES DU PERCHLORATE DE FLAVYLIUM DANS LES SOLUTIONS (AQUEUSES ET NON-AQUEUSES) faites aussi par des mesures spectrophotométriques en phase liquide⁵, ont éliminé très vite la possibilité d'existence de longue durée du cation de flavylum perchlorate dans ces milieux liquides ordinaires. En bon accord avec les études des autres chercheurs, nous avons pu démontré que le cation du flavylum peut exister uniquement dans les milieux bien acides (pH \leq 3). Donc, une question se posait comme problème: n'existaient-ils dans la phase solide „quasi-cristalline“ des conditions particulièrement favorables pour la stabilisation du perchlorate de flavylum?

LES PROCESSUS HYDROLYTIQUES suivis sur les „plaquettes“ du perchlorate de flavylum, immergées dans une goutte d'eau, étaient spécialement intéressant au point de vue de l'information, comme l'on peut voir sur des microphotos ci-jointes [Cf. fig. 2 (a—d)]. Comme on voit sur ces photos (prises dans les intervalles de temps fixées) une décomposition du perchlorate de flavylum commence sur les planes surfaces de „plaquettes“ où les points noirs à peine visibles apparaissent à des interdistances à peu près régulières. Ces points grandissent graduellement et prennent la forme des gouttes sphériques, composées d'un liquide jaunâtre et oléagineux. Dans la phase finale du processus d'hydrolyse cette liquide se répand, pour se ramasser autour des contours de la „plaquette“ en ne laissant finalement, par une dissolution totale, qu'une image éphémère de ces contours. Puis, peu après, le „liquide jaunâtre et oléagineux“ se disperse aux à l'entours, laissant un milieu aqueux d'une coloration verte et doucement troublé. Ce

processus, rappelant par certaines de ses particularités les phases analogues, observés pendant la fusion, a été interprété par nous de la manière suivante: *le cation du perchlorate de flavylum, produit par l'hydrolyse, est aussitôt soumis à une désintégration dans un milieu aquatique à peu près neutre ($\text{pH} \approx 7$). En tout cas la pseudobase du flavylum apparaît comme produit intermédiaire de l'action chimique, après quoi le processus continue, probablement jusqu'à la décyclisation du sque-*

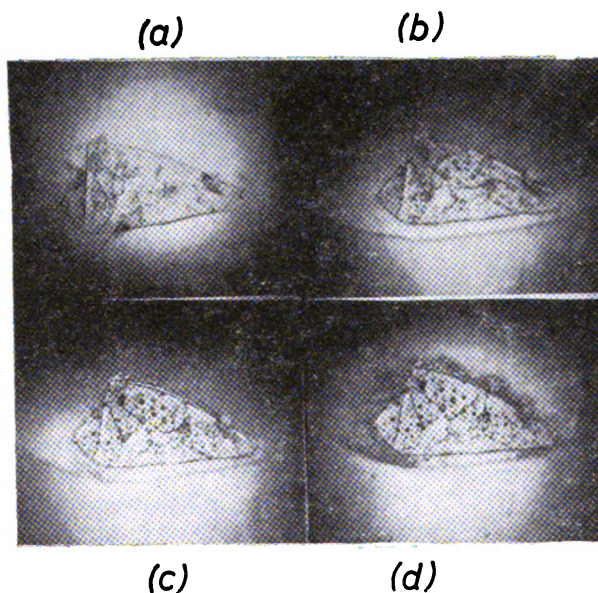


Figure. 2. Les différentes étapes d'hydrolyse du perchlorate de flavylum, microphotographiées dans les intervalles de temps fixés (l'eau, à température $\approx 20^\circ$. Intervalles: a) $\tau=0$, b) $\tau=30$ s, c) $\tau=3$ min., d) $\tau=10$ min. Agrandissement $80 \times$

lette de flavylum et la décomposition plus avancée de l'individualité moléculaire (la chalcone faiblement soluble dans l'eau produit finalement un troublement du médium).

Si l'on accepte cette interprétation du processus observé (l'hydrolyse du perchlorate de flavylum) on obtient un bon point d'appui pour mieux grouper un assez grand nombre de données. On a ainsi la possibilité de coordonner certaines de nos études faites au moyen de microscope électronique sur des surfaces de la phase solide du perchlorate de flavylum. Ceci s'accorde aussi bien avec nos IR-études spectrophotométriques de cette phase.

LES ÉTUDES FAITES AU MOYEN DE MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE de la surface de la phase solide du perchlorate de flavylum étaient faites au moyen du microscope électronique de Philips, modèle EM-300. La technique, bien connue de la réplique carbonique, mais dans ce cas, pour accentuer mieux le contraste, elle était supplémenté par un ombrage de la réplique avec les couches minces des différents métaux déposés en vide (Au, Pd, Cr, etc.). Sur quelques unes des nombreuses photoreproductions ci-jointes (Cf. fig. 3(a—d)) nous voudrions bien attirer l'attention sur les particularités intéressantes de l'aspect de la surface du perchlorate de flavylum (faite de quelques produits synthésés et raffinés par une technique standardisée). Nous soulignons surtout l'apparition caractéris-

tique des „arènes“ planes circulaires ou ovales sur les bords desquelles les cônes „quasi-volcaniques“ apparaissent habituellement.

Quelquefois dans le matériel „rejeté“, il se produit une cristallisation bien marquée ce qui permet de discerner assez bien les formes qui pourraient de rigueur être classifiées soit dans le système tetragonal (ou cubiques), soit dans les systèmes

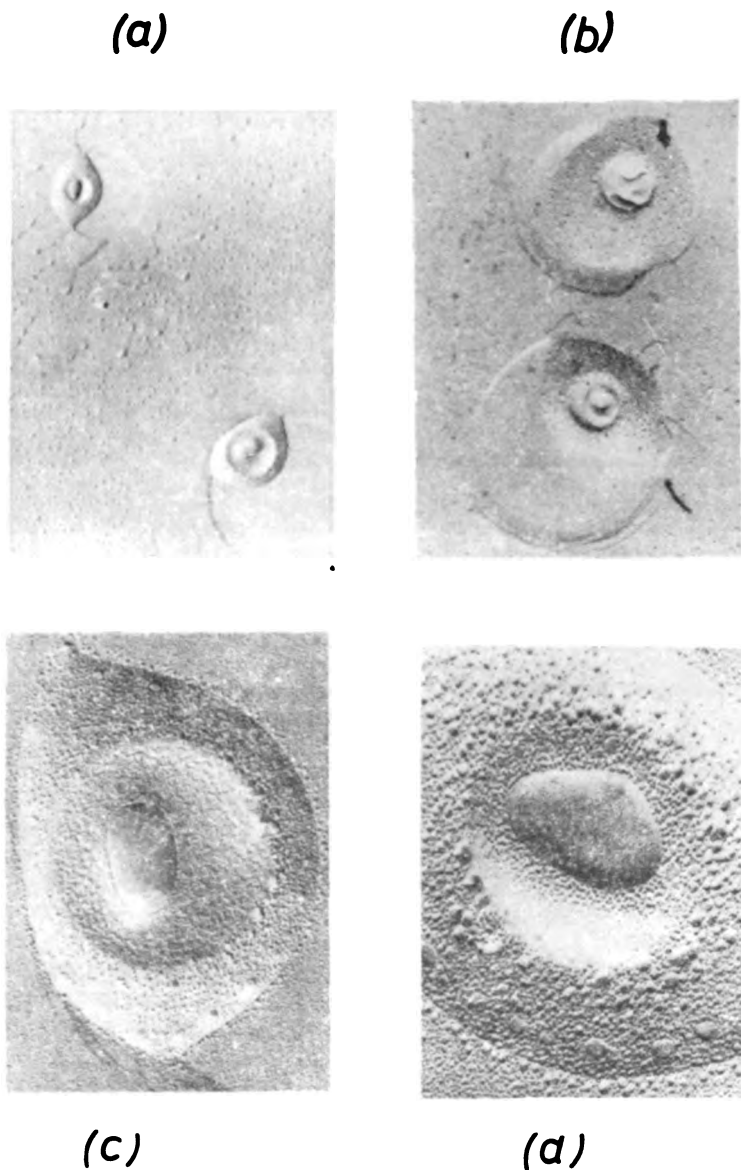


Figure 3. Microphotographies électroniques de la surface du perchlorate de flavylum; agrandissement: a) 5600 \times , b) 16000 \times , c) 24000 \times , d) 48000 \times

cristallins rhomboïdaux ou rhombiques [Cf. fig. 4(a—c)]. Dans bien d'autres cas „le matériel rejeté“ ne cristallise pas. Même sous un agrandissement plus poussé (d'environ 48 000 fois), il apparaît comme un produit „spherolitique“, „quasi-amorphe“, noduleux, donnant l'aspect des microgouttelettes durcies d'une matière cireuse (Cf. fig. 3 c, d). Les superficies en dehors des „arènes“ et des „cônes“ sont bien moins marquées: elles sont néanmoins plus ou moins couvertes des amorcements sporadiques de „cristallisation“ quelconques, c'est à dire „endommagements“ sur la surface généralement homogène, presque amorphe.

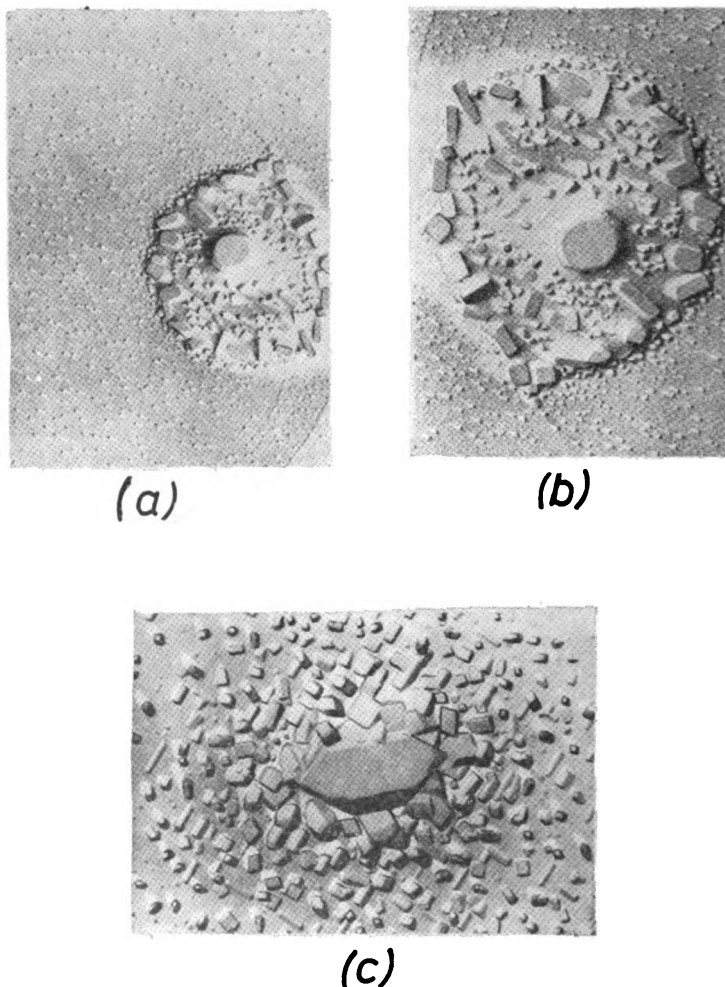


Figure 4. Microphotographies électroniques de la surface du perchlorate de flavylium; agrandissement: a) 15 500 \times , b) 25 500 \times , c) 31 000 \times

L'INTERPRÉTATION DES PARTICULARITÉS, sur les photos prises par le microscope électronique qui viennent d'être présentées, devient aisé si l'on tient compte de ce qu'on vient d'exposer sur le processus de l'hydrolyse

attaquent les surfaces libres de phase solide du perchlorate de flavylum. Tout bref, les particularités ci-dessus mentionnées représentent très probablement en quelque sorte *les figures d'érosion résultant de l'hydrolyse* dont les „macroreproductions“ ont été déjà décrites auparavant chez les autres processus (fusion, dissolution; microscopie optique ordinaire). L'apparition des „figures“ semblables, jusqu'à un certain point, aussi sur les photos des cristaux du perchlorate d'ammonium prises par le même microscope électronique (voir nos figures 5 a,b) contribue résolument en faveur de telle conception.

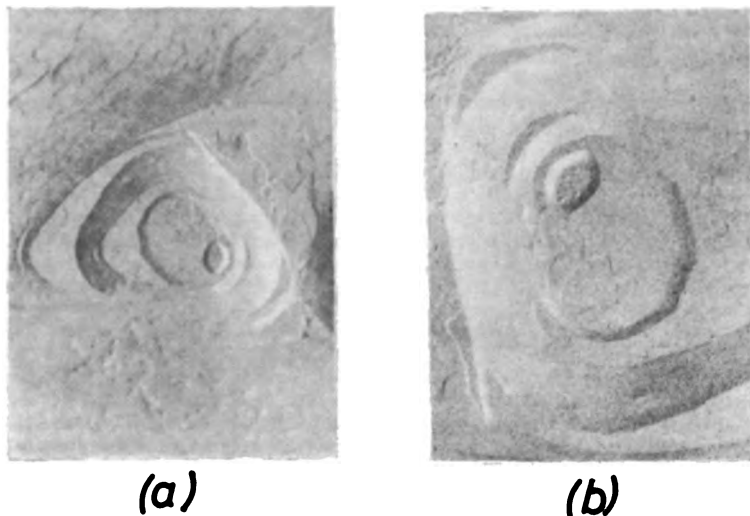


Figure 5. Microphotographies électroniques de la surface du perchlorate de l'ammonium; agrandissement: a) 15500 \times , b) 31000 \times

LES SPECTROPHOTOGRAMMES INFRAROUGES DU PERCHLORATE DE FLAVYLIUM EN PHASE SOLIDE que nous avons obtenus tant au moyen du technique de KBr-pastille qu'au moyen de suspension en nujol, confirment définitivement et d'une manière très efficace notre suggestion *qu'en phase solide l'anion de perchlorate, y toujours indubitablement présent, n'est pas lié d'une manière éminemment hétéropolaire*, étant donné qu'on rencontre des traces bien prononcées d'une liaison „complexe et covalent“ au moins partielle, avec les partenaires voisins. Les figures 6 a,b présentent des spectres infrarouges des perchlorates éminemment inorganiques (KClO_4 , NH_4ClO_4), tandis que la figure 7 donne une présentation analogue des spectres infrarouges des perchlorates organiques, c'est-à-dire, perchlorate de flavylum et le perchlorate de bis-flavylo-monométhine-cyanine (nos préparations synthétiques et bien purifiées). Dans les spectres infrarouges des perchlorates organiques (Fig. 7), les vibrations triplement dégénérées (notation selon Hathaway ν_3 et ν_4)⁶, sont non seulement bien plus éguisées que les mêmes vibrations des perchlorates inorganiques (Fig. 6), mais en même temps les intensités des vibrations ν_1 et ν_2 (du reste strictement interdites chez les perchlorates hétéropolaires) apparaissent sensiblement plus prononcées que chez les perchlorates inorganiques.

D'après l'analyse de Hathaway des spectres infrarouges pour le groupe ClO_4 , ayant en vue surtout la symétrie locale dans la structure moléculaire, les données cidessus présentées font ressortir que le groupe de perchlorate en phase solide sous forme d'anion perchlorate (symétrie T_d), subit au moins partiellement une transformation en groupe covalent de perchlorate (symétrie C_{2v}). Ceci explique, d'une part, l'apparition plus marquée des vibrations ν_3 et ν_4 chez les perchlorates organiques, mais aussi, d'autre part, l'intensification légère des vibrations ν_1 et ν_2 , celles-ci étant déjà interdites dans les perchlorates inorganiques et par suite à peine visible (surtout en cas KClO_4).

En résumant toutes les observations et constatations ici faites, nous nous croyons en état de proposer la conclusion finale suivante:

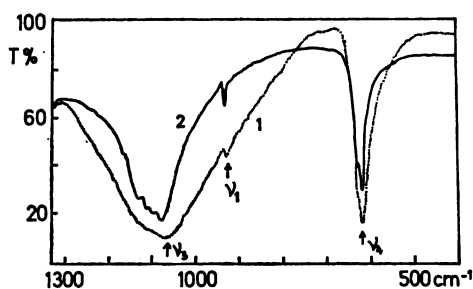


Figure 6. Spectres infrarouges des perchlorates inorganiques (1- KClO_4 ; 2- NH_4ClO_4): en pastille de KBr

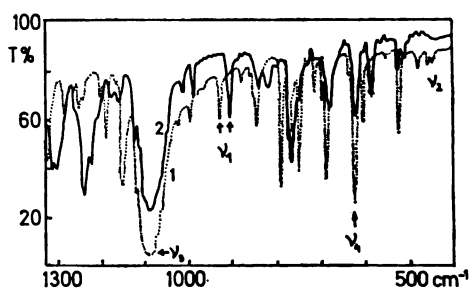


Figure 7. Spectres infrarouges des perchlorate organiques: du flavylium 1, et de bis-flavylo-monomethine-cyanine 2, en pastille de KBr

Le perchlorate de flavylium [la substance-mère de la série des sels flavyliques hydroxylées, satisfaisant la formule générale $[\text{C}_{15}\text{H}_{11-n}\text{O} \cdot (\text{OH})_n \cdot \text{X}]$ possède en phase solide une individualité assez bien définie, notamment conditionnée par la présence de l'anion perchlorate dans un réseau quasi-cristallin. Cependant, les forces intramoléculaires qui sont actives dans le squelette du cation de flavylium non-substitué (plus faibles en comparaison avec celle dans le cation d'ammonium), n'arrivent pas à conserver l'individualité tout intégral de ce squelette à moins qu'il s'agit de la phase solide ou des milieux bien acides (même „hyperacides“).

Le détérioration du squelette chromophorique de flavylium se produit par une hydrolyse qui est accélérée par des réactions secondaires, menant vers la décyclisation du système chromophorique fondamentale.

ИЗВОД

КРИСТАЛИЗАЦИОНИ ОБЛИЦИ ЧВРСТЕ ФАЗЕ ФЛАВИЛИЈУМПЕРХЛОРАТА И ЊЕНЕ ОСОБЕНОСТИ

СЛОБОДАН М. РИСТИЋ, ЈЕЛИСАВЕТА М. БАРАНАЦ, ДРАГИША Ч. СПИРИДОНОВИЋ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, бр. 550, 11001 Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

■

РАНКА П. МИЛИНКОВИЋ

Лабораторија за електронску микроскопију Универзитета, Београд

Флавилијумперхлорат се може сматрати као почетни (тј. основни) члан класе хидроксилваних флавилијумских соли, опште формуле $C_{13}H_{11-n}O(OH)_n$ (n број супституисаних хидроксилних група)¹. У овом саопштењу изложени су неки резултати наших испитивања, синтетизованих и брижљиво пречишћених узорака флавилијумперхлората, користећи методе оптичке микроскопије, у обичној и поларизованој светлости, као и електронске микроскопије. Биле су такође примењене и методе апсорпционе спектрофотометрије UV, VIS, IR, као и рефлексионе спектрофотометрије. Главни закључци о природи чврсте фазе флавилијумперхлората били су следећи: ова фаза је квази-кристална и може да постоји само у присуству једне иманентне ацидности (чак и у чврстом стању); хемијска веза са перхлоратним анионом извесно је више ковалентна него у амонијумперхлорату (вредности IR-фреквенција дају за то добар доказ); права кристализација може да буде проузрокована — зачета у чврстој фази под неуобичајеним околностима које се у њој могу реализовати. Ово се постиже једном површинском хидролизом која прекрива квази-кристалне плочице једним заштитним слојем којег сачињавају продукти хидролизе. Истинске клице које зачињу кристализацију су под тим условима врло вероватно образоване из металних микрокристала, који настају за време припреме узорака за електронску микроскопију.

(Примљено 7. јуна 1978)

BIBLIOGRAPHIE

1. S. M. Ristić, J. M. Baranac, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 367 (1977)
2. P. M. W. Jacobs, H. M. Whitehead, *Chem. Rev.* **60**, 551 (1969)
3. A. Löwenbein, E. Pongraz, E. A. Spiess, *Ber.*, **57**, 1526 (1924); R. Wizinger, H. V. Tobel, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1309 (1957)
4. J. C. Schumacher, „Perchlorates, their Properties, Manufacture and Uses“, Reinhold Publ. Corp., New York 1960
5. S. M. Ristić, J. M. Baranac, D. Č. Spiridonović, *Proc. XVII Coll. Spectrosc. Internationale*, Firenze 1973, Vol. 1, p. 289
6. B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* 3091 (1961).

VERÄNDERUNGEN DER PORENSTRUKTUR VON KATALYSATOREN FÜR TIEFTEMPERATURKONVERTIERUNG VON KOHLENMONOXID

NADEŽDA JOVANOVIĆ und ŽARKO JOVANOVIĆ

*Abteilung für Katalyse, Institut für Chemie, Technologie und Metallurgie, Njegoševa 12,
YU-11000 Belgrad*

(Eingegangen 12 Juni 1978)

Durch Anwendung von Standardmethoden wurden die von der Katalysatoren für Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid texturalen Eigenschaften, die während der Behandlung und der thermischen Deaktivierung der Katalysatoren im Laborreaktor, sowie bei dem Betriebe von industriellem Reaktor entstanden sind, geprüft. Die Ergebnisse der Untersuchung deuten hin, daß im Prozesse der Formierung der aktiven Struktur, ebenso bei Deaktivierung und Älterung der Katalysatoren für die Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid wesentliche Veränderungen in ihrer Textur vorkommen, wodurch auch ihre mechanische Eigenschaften beeinflusst werden. Die Verfolgung der Veränderungen Porenstruktur ist ein wichtiger Faktor bei der komplexen Untersuchung und Beurteilung der Lebensdauer dieser Katalysatoren.

Für die wirksame und zuverlässige Verwendung von Katalysatoren und daher auch für die erfolgreiche Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf, ist es unentbehrlich die verschiedene charakteristische Eigenschaften zu erkennen, die die Aktivität der Katalysatoren beeinflussen. Die Älterung der Katalysatoren im Verlaufe des Prozesses ist sowohl durch die Abnahme der makrokinetischen katalytischen Aktivität, als auch durch die mechanische Zerstörung der Katalysatorkörner, was zur Erhöhung des hydraulischen Widerstands im Reaktor und zur unregelmäßigen Durchströmung der Reaktionsgasmischung im Radialquerschnitt der Katalysatorschicht führt, verursacht.

Die bisherigen Untersuchungen der Katalysatoren für die Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid wurden vorwiegend hinsichtlich des Einflusses von Temperatur und anderen Prozeßparametern auf die chemische, Phasen- und Strukturumwandlungen im Katalysator geprüft, die zum Übergang der aktiven in inaktiven Phasen, d.h. zu den Veränderungen der spezifischen katalytischen Aktivität führen¹⁻⁸. Bisher wurde fast keine Aufmerksamkeit auf die Untersuchung der Porenstrukturumwandlungen dieser Katalysatoren im Laufe sowohl ihrer Aktivierung als auch ihrer Deaktivierung unter Reaktionsbedingungen gewidmet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch Untersuchung der unter Reaktionsbedingungen entstandenen Texturveränderungen von Katalysatoren für Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid, deren Einfluß auf die makrokinetische Aktivität und mechanische Festigkeit der Katalysatoren, dadurch auch auf ihre Lebensdauer, festzustellen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Als Parameter der Porenstruktur wurden die spezifische Oberfläche, die gesamte Porosität und die Verteilung sowohl der Oberfläche als auch des Porenvolumens nach denen Durchmessergröße, bestimmt.

Die Verteilung der Katalysatoroberfläche sowie des Porenvolumens wurde im Bereich der effektiven Größe des Porendurchmessers bis zu 20 nm durch die Dollimore und Heal Methode⁹ aus der Tieftemperatur-sorptionsisotherme von Stickstoff untersucht. Es wurde dabei eine konventionelle volumetrische Gasadsorptionsapparatur verwendet. Die Verteilung des Porenvolumens nach effektiver Größe des Porendurchmessers wurde im Bereich der Größe von 10 bis 15.000 nm nach der Methode der Quecksilberporosimetrie mit einem Porosimeter Model 70 H der Firma Carlo Erba, untersucht.

Sowohl die Aktivierung der Katalysatorsproben im Wasserstoffstrom bei 170—200° als auch ihre Deaktivierung unter Reaktionsbedingungen bei 500°, wurde auf Grund von Ergebnissen der vorherigen Untersuchungen über den Einfluß von der erhöhten Temperatur auf die Aktivität und thermische Stabilität dieser Katalysatoren¹⁰⁻¹² in einem integral Durchstromreaktor von 100 cm³ Volumens durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Verfolgung der Porenstruktur der Katalysatoren für Tieftemperaturkonvertierung unter Reaktionsbedingungen wurden drei kommerzielle Katalysatoren (A, B und C) und zwar die Katalysatorsproben vor der Aktivierung (original), nach der reduzierenden Aktivierung (aktiviert) und nach der thermischen Deaktivierung (überhitzt) einer Untersuchung unterzogen. Ebenso wurden zur Untersuchung drei Proben von dem Katalysator C bzw. aus dem oberen, mittleren sowie unteren Teil des Industriereaktors entnommen, nachdem der Katalysator C fast 18 Monate im Betrieb eingesetzt war. Der Originalkatalysator A ist aus ZnCr₂O₄ — Spinell, CuO und CrO₃, und die Originalkatalysatoren B und C sind aus ZnO, CuO und Al₂O₃ · xH₂O zusammengesetzt.

Die Bestimmungsergebnisse der Parameter der Porenstruktur von den untersuchten Proben der Katalysatoren A, B sowie C sind in Tafel I zusammengefasst.

TAFEL I

Parameter der Porenstruktur der untersuchten Proben von Katalysatoren A, B und C

Katalysator	Probe	Wahre Dichte g cm ⁻³	Scheinbare Dichte g cm ⁻³	Gesamte Porosität %	Spezifische Oberfläche m ² g ⁻¹
A	original	4,35	1,71	61	76
	aktiviert	4,36	1,75	60	70
	überhitzt	5,05	1,70	66	30
B	original	3,73	1,45	61	95
	aktiviert	4,65	1,48	68	88
	überhitzt	5,30	1,65	66	25
C	original	4,03	1,98	51	62
	aktiviert	4,75	2,04	57	42
	aus unterem	4,78	2,04	56	32
	aus mittlerem	4,71	2,00	56	26
	aus oberem Teil des Reaktors	4,71	1,56	67	19

Aus Tafel I ist es ersichtlich, daß alle drei Originalkatalysatoren vor der Aktivierung eine gut entwickelte Porosität von 50—60%, als auch eine günstige spezifische Oberfläche haben. Da die Porenstruktur des Katalysators für die Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid sowohl von der chemischen Zusammensetzung, als auch von der thermischen Behandlung bei der Synthese abhängt, kann die hohe Dispersion des Katalysators A durch die Anwesenheit von der $ZnCr_2O_4$ — Spinellphase erklärt werden, während die Dispersion der Katalysatoren B sowie C durch die Gegenwart der Phase von hydratischem Aluminiumtrioxid ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) bedingt wurde.

Bei der vorsichtigen Durchführung der reduzierenden Aktivierung des Katalysators A im Laborreaktor bei 170—200°, kommt es nicht zu wesentlicher Veränderung seiner gesamten Porosität. Die erhebliche Erhöhung der gesamten Porosität bei den Katalysatoren B und C infolge der Aktivierung ist auf die Kristallisation der Zinkoxidphase und die Reduktion des Kupferoxides in eine aktive kristalle Phase des Elementarkupfers, was bei dem Katalysator C noch ausgeprägter ist, zurückzuführen. Diese Phasenumwandlungen wirken sich auch auf die Abnahme der spezifischen Oberfläche von beiden Katalysatoren aus.

Das Überhitzen der Proben von Katalysatoren A und B unter Reaktionsbedingungen bei 500°, oder auch mehr, im Laborreaktor führte zu einer cca 70% — igen Verringerung ihrer spezifischen Oberfläche im Vergleich zu der Oberfläche der aktivierten Proben. Erhebliche Verringerung der spezifischen Oberfläche bemerkt man auch bei den aus den verschiedenen Niveaus der Katalysatorsschicht im Industriereaktor entnommenen Proben des Katalysators C. Der Katalysator C war im Laufe des 18 monatlangen Betriebes des exothermen Prozesses der Tieftemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu unerwünschten Temperaturschwankungen untersetzt. Die größten Veränderungen der Katalysatortextur sind bei der Probe bemerkt, die aus dem oberen Teil der katalytischen Schicht mit wirkendem Reaktionsgasgemisch von höchster Konzentration des Kohlenmonoxids entnommen wurde. Daher entstehen in oberem Teil der katalytischen Schicht auch die größten Temperaturschwankungen und auch Überhitzungsmöglichkeiten.

Den unteren Teil der katalytischen Schicht im Reaktor folgend, sinkt der Gehalt des Kohlenmonoxids in der Reaktionsgas Mischung herab, so daß die Temperaturunterschiede und auch die Überhitzungsmöglichkeiten der Katalysatoren in niedrigen Schichten kleiner sind, wodurch auch kleinere Texturveränderungen verursacht wurden. Diese Ergebnisse entsprechen denen aus unseren vorherigen Untersuchungen über die katalytische Aktivität und Phasenumwandlungen der selben Proben (aus oberen, mittleren sowie unteren Teil der katalytischen Schicht) des Katalysators C¹⁰.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Verteilung des Porenvolumens nach der effektiven Größe des Porendurchmessers werden als integrale Verteilungskurven in Abb. 1 dargestellt.

Die breite Verteilungskurve des Porenvolumens, wie das an Abb. 1 für den Katalysator A kennzeichnend ist, entspricht den polydispersen porösen Materialien. Neben dem großen Anteil von den Poren im Bereich von Übergangsporen enthält der Katalysator A auch die Mikroporen mit einem Durchmesser von 2—4 nm. Die Reduktionsaktivierung des Katalysators A wirkt sich nicht wesentlich auf die Veränderung der Porenvolumenverteilung aus. Die Verteilungskurve ist

nur leicht in die Richtung der grösseren Porendurchmesser verschoben. In der thermisch deaktivierten Probe des Katalysators A sind die Poren mit einem Durchmesser von 6—15 nm verschwunden. Es haben sich dabei die Makroporen (cca 15% von Gesamtporenvolumen) gebildet und es kam zur Verengung der Mikroporen.

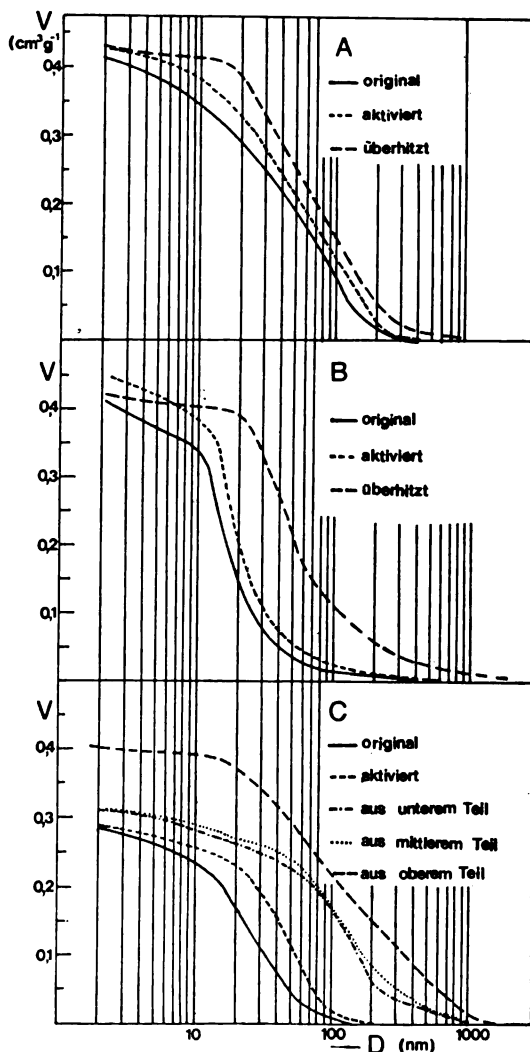


Abb. 1. Verteilungskurven des Porenvolumens (V) nach der effektiven Größe des Porendurchmessers (D) für die Katalysatoren A, B und C.

Der Originalkatalysator B hat eine breite Verteilungskurve des Porenvolumens nach den effektiven Porendurchmessern, doch fast 75% des Porenvolumens ist im Bereich der Porengröße von 10—15 nm. Die Aktivierung des Katalysators

B, infolge dessen eine neue aktive Kristallphase des elementaren Kupfers entstanden wurde, ruft eine meßbare Verschiebung der Porengröße zu größeren Dimensionen hervor. Relativ geringe Veränderung der Porenstruktur dieses Katalysators ist durch eine gute thermische Stabilität der Phase von hydratisiertem Aluminiumoxid zu deuten. Die Überhitzung des Katalysators B in der Reaktionsgasmischung führt zu den ausgeprägten Veränderungen in seiner Porenstruktur. In dem überhitzten Katalysator B ist etwa 92% des Porenvolumens mit einem größeren von 20 nm Durchmesser zu finden, und zwar aus diesem Porenvolumen ergibt sich 15% mit einem Durchmesser, der größer als 200 nm ist. Die Entstehung von Makroporen und die allgemeine Verschiebung der Verteilungskurve in die Richtung der größeren Porendurchmesser werden in diesem überhitzten Katalysator sowohl durch den Dehydratationsvorgang und die Rekristallisation von dem hydratisierten Aluminiumoxid, als auch durch die Sinterung der Katalysatormasse hervorgerufen. Solche Porenstrukturveränderungen im überhitzten Katalysator B, im Sinne der Ausbildung einer Struktur von größeren Poren, haben Kohesionsverbindungen zwischen den Mikroglobulen in der Katalysatortabletten gelockert und dadurch eine verminderte mechanische Festigkeit der Tabletten von Katalysator B verursacht haben, so daß sich cca 50% der Tabletten während der Behandlung unter Reaktionsbedingungen im Laborreaktor verpulvert haben und die übergebliebenen Tabletten sich als mürb erwiesen.

Der Katalysator C enthält ebenso eine breite Verteilung des Porenvolumens. Auf die Grundkomponenten des Katalysators C hinsichtlich (Kristallphase von Zinkoxid, Kupferoxid und Böhmitstruktur des Aluminiumoxids), könnte man dabei über die Poren, die zwischen den polydispersen Kristalliten von Grundkomponenten gebildet werden, sprechen. Die Prozesse, die bei der Aktivierung im Katalysator C vorgehen, d.h. die Reduktion von Kupferoxid zum elementaren Kristallkupfer oder das Einwachsen der Kristallinität von Zinkoxid, führen zur Vergrößerung der Poren, daher auch zur Verschiebung der Verteilungskurve in Richtung der größeren Porendurchmesser. Die Proben des Katalysators C, die aus den verschiedenen Teilen der Katalysatorschicht entnommen wurden, haben im Bezug auf die aktive Probe eine wesentlich veränderte Porenstruktur. Die bemerkten Veränderungen steigern aufwärts im Reaktor, was stimmt mit den Ergebnissen unserer vorherigen Untersuchungen dieses Katalysators überein¹³. Die Vergrößerung des Porenvolumens und die wesentliche Vergrößerung der Porendimensionen (40% des Porenvolumens befindet sich im Bereich von Makroporen) beeinflusste die wesentliche Verringerung der mechanischen Beständigkeit dieser Proben, so daß die aus der oberen Teil der katalytischen Schichte im Reaktor entnommene Probe etwa 50% pulverisierte Granulen enthielte.

Die Abbildung 2 veranschaulicht die Ergebnisse der Untersuchung der Katalysatoroberflächenverteilung nach effektiver Größe des Porendurchmessers. Es ist ersichtlich, daß Katalysator A neben der Oberfläche, die die Übergangsporen bilden, auch eine für katalytischen Vorgang im physikalischen Sinne unwirksame Mikroporenoberfläche besitzt. Dementsprechend nur 75% von der gesamten nach BET — Methode bestimmten Oberfläche des Katalysators A ergibt sich als wirksam bei dem Verlauf des Prozesses. Bei der Aktivierung des Katalysators A verbleibt gerade diese Oberfläche von Übergangsporen unverändert. Die Wirkung von erhöhter Temperatur unter Reaktionsbedingungen ist durch eine ausgeprägte Verringerung der Übergangsporenoberfläche dieses Katalysators um etwa 75% ersichtlich.

Der Katalysator B besitzt eine günstig entwickelte Oberfläche, weil davon cca 95% im Bereich von Porendurchmessern größeren als 3—4 nm ist. Im Laufe der Aktivierung des Katalysators B verbleibt die Oberfläche von Übergangsporen praktisch unverändert, ist jedoch wenig zu größeren Poren verschoben. Die thermische Behandlung bei 500° im mit Reaktionsgas durchströmenden Laborreaktor verursachte die Verringerung der Oberfläche des Katalysators B, die für den Verlauf des Prozesses der Konvertierung des Kohlenmonoxid mit Wasserdampf bedeutsam ist.

Die Oberflächenverteilungskurve nach effektiven Porendurchmesser für den Originalkatalysator C wird auf eine etwa 85% von den Übergangsporen entwickelte Katalysatoroberfläche hingewiesen. Die Oberfläche von allen Poren des Katalysators C wurde sich bei seiner reduzierenden Aktivierung gleichmäßig verringert.

Bei den Proben des Katalysators C, die mit einer niedrigeren Aktivität nach dem Betrieb von 18 Monaten aus dem Industriereaktor entnommen wurden, wurde eine verringerte Übergangsporenoberfläche bezüglich aktiver Probe bemerkt, jedoch die Mikroporenoberfläche verblieb hingegen praktisch unverändert. Die Verringerung der Übergangsporenoberfläche in diesen Proben ist direkt proportional mit der Zunahme des Gehaltes an $ZnAl_2O_4$ in denselben Proben¹³.

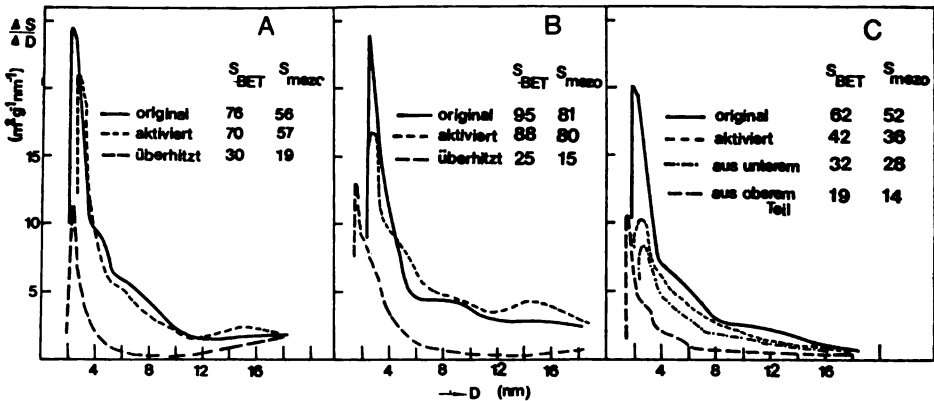


Abb. 2. Verteilungskurven der Oberfläche (S) nach der effektiven Größe des Porendurchmessers (D) für die Katalysatoren A, B und C.

SCHLUSSFOLGERUNG

Bei der Untersuchung von texturalen Eigenschaften von drei kommerziellen Katalysatoren, die in der Stickstoffindustrie die Verwendung finden, wurde es festgestellt, daß der komplexe Alterungsvorgang des Katalysators für die Tieftemperaturkonvertierung des Kohlenmonoxids eine Veränderung dieser Eigenschaften umfassen kann.

Die Verringerung der Übergangsporenoberfläche, die eine wirksame Oberfläche für den Verlauf von katalytischen Prozessen darstellt, wirkt sich an eine Abnahme makrokinetischer Aktivität des Katalysators aus.

Die Bildung von Makroporen im porösen Katalysatorkörner während des Betriebes unter Reaktionsbedingungen in einem technischen Reaktor, bewirkt die Schwächung der Kohesionskräfte im Innern der Katalysatorstabletten, wodurch auch die mechanische Zerstörung der Tabletten verursacht wird.

ИЗВОД

ПРОМЕНЕ ПОРОЗНЕ СТРУКТУРЕ КАТАЛИЗАТОРА ЗА НИСКОТЕМПЕРАТУРНУ КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕНМОНОКСИДА У РЕАКЦИОНИМ УСЛОВИМА

НАДЕЖДА ЈОВАНОВИЋ ■ ЖАРКО ЈОВАНОВИЋ

Испитивањ за хемију, технологију и металургију, Одељење за каталитизу, Његошева 12, 11000 Београд

Применом стандардних метода испитиване су текстуалне карактеристике катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида и анализиране промене у текстури настале током активирања, рада и термичке деактивације катализатора у лабораторијском реактору, као и у току њихове индустријске примене. Резултати испитивања указују да у процесима формирања активне структуре, деактивације и старења катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида долази до значајних промена у текстури катализатора, што се одражава и на њихове механичке карактеристике. Праћење промена у текстури представља један од важнијих фактора у комплексној процени и испитивању века трајања катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида.

(Примљено 12. јуна 1978)

LITERATURVERZEICHNIS

1. T. A. Semenova, M. I. Markinga, B. G. Lyudkovskaya, B. I. Shteinberg, L. I. Kozlov, I. F. Hitrova, „Metody issledovaniya katalizatorov i kataliticheskikh reaktsii“, Tom II, 346, Novosibirsk 1965
2. T. A. Semenova, M. I. Markina, B. I. Shteinberg, L. I. Kozlov, I. K. Maiorov, *Khim. prom.*, **42**, 277 (1966)
3. G. G. Shchebrya, A. M. Alekseev, R. V. Chesnokova, B. G. Lyudkovskaya, *Kinet. kat.*, **12**, 1186 (1971)
4. P. Putanov, Ž. Jovanović, R. Herak, *Hem. ind., Beograd*, **27**, 117, (1973)
5. P. Putanov, Ž. Jovanović, R. Herak, *Rev. Roum. Chim.*, **18**, 569, (1973)
6. T. A. Semenova, B. G. Lyudkovskaya, M. I. Markina, A. Ya. Volykina, G. P. Cherkasova, V. I. Sharkina, N. F. Hitrova, G. P. Shpiro, *Kinet. kat.*, **16**, 1014 (1977)
7. O. G. Budkina, B. F. Kuznetsov, T. A. Semenova, M. I. Markina, *Kinet. kat.*, **12**, 528 (1971)
8. Ž. Jovanović, N. Jovanović, *Rev. Roum. Chim.*, **21**, 65 (1976)
9. D. Dollimore, G. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964)
10. Ž. Jovanović, M. Stefanović, *Hem. ind., Beograd*, **27**, 231, (1973)
11. V. A. Dzis'ko, „Nauchnye osnovy podbora i proizvodstva katalizatorov“, Novosibirsk 1964 S. 85,
12. M. G. Slin'ko, O. A. Malinovskaya, V. S. Beskov, *Khim. prom.*, **43**, № 9, 1 (1967)
13. Ž. Jovanović, P. Putanov, R. Herak, M. Čurić, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 127 (1978).

АПСОРПЦИОНИ UV-СПЕКТРИ ТИЕТИЛПЕРАЗИН-ДИМАЛЕАТА*

РАДОМИР Б. ПОПОВИЋ

Војномедицинска академија, Апоотека, Београд

и

КОСТА И. НИКОЛИЋ

Институт за физичку хемију Фармацеушког факултета, Београд

(Примљено 15. септембра 1978)

Испитивани су апсорпциони UV-спектри тиетилперазин-дималеата у растворима различитих рН вредности као и у срединама са различитим диелектричним константама. Констатовано је да се са променама рН мења само интензитет максимума траке на 217 nm и да су ове промене условљене присуством малеинске киселине у испитиваном једињењу. Испитивања су вршена у води, ацетонитрилу, диоксану и етанолу. Апсорпциони спектри настају $\pi \rightarrow \pi^*$ прелазом у електронском систему фенотиазинског прстена. Тиетилперазин-дималеат се може спектрофотометријски одређивати у 0,1 N раствору хлороводоничне киселине, ацетонитрилу и диоксану, јер се у овим растворима добијају праволинијске зависности апсорбације од концентрације раствора.

Тиетилперазин-дималеат, 2-(етилтио)-10-[3-(4-метил-1-пиперазинил)-пропил]фенотиазин-дималеат, припада групи фенотиазинских једињења која се врло често употребљавају у терапији. Због своје сложене хемијске структуре молекули овог једињења могу учествовати у разноврсним хемијским процесима који се одвијају преко различитих механизма. Тиетилперазин у свом саставу има фенотиазински и пиперазински прстен па од ових хетероцикала зависи физички и хемијски карактер ове супстанције. Присуство фенотиазинског прстена условљава оксидоредукционе фотохемијске процесе, док од пиперазинског прстена углавном зависе базне особине овог једињења. Са гледишта молекулске спектроскопије молекули тиетилперазина имају значај у проучавањима могућних интеракција између атома азота и сумпора и угљеникових атома у прстену при којима настаје делокализација π -веза. С обзиром на фармаколошки и хемијски значај фенотиазинских једињења¹ било је од интереса испитати спектрохемијске особине тиетилперазин-дималеата чиме би се дао допринос у разумевању његових физичких и хемијских особина. Стога су извршена испитивања апсорпционих спектра тиетилперазин-дималеата у зависности од рН раствора, а проучаван је и утицај диелектричне константе средине на ове спектре.

* Рад је финансиран из средстава Заједнице медицинских научних установа СР Србије

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Апаратура. Мерење апсорпционих спектра извођено је на спектрофотометру АСТА СIII, фирме Вескман.

Реагенси: Ацетонитрил purum, „Кемика“. Супстанција је два пута предестилисана у вакууму. Britton-Robinson-ови пуфери, концентрације 0,04 M у рН области од 1,80 до 11,30. Диоксан р.а., „Merck“. Етанол р.а., „Merck“. Хлороводонична киселина, 0,1 N раствор.

За испитивање је коришћен тиетилперазин-дималеат који служи за израду фармацеутских препарата.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На слици 1 приказани су апсорпциони спектри тиетилперазин-дималеата у растворима различитих рН вредности. Са променама киселости односно базичности раствора мења се само интензитет максимума траке на 217 nm док интензитети максимума трака на 268 и 317 nm остају исти. Променом рН раствора од 1 до 4,5 интензитет максимума на 217 nm расте, а затим опада све до рН 7,5 и са даљим порастом базичности раствора остаје непромењен.

Анализирајући траку са максимумом на 217 nm закључили смо да је она сложеног карактера, јер се у њу уклапају траке које потичу од феноиазинског прстена и малеинске киселине. У њеном формирању може учествовати и пиперазински прстен, јер он има апсорпцију у спектралној области од 175 до 213 nm², која је настала $n \rightarrow \sigma^*$ прелазом. Пошто се и код малеинске киселине врше промене интензитета максимума траке у зависности од рН на сличан начин као и код тиетилперазин-дималеата, претпостављамо да присуство ове киселине углавном изазива поменуте ефекте у апсорпционим спектрима.

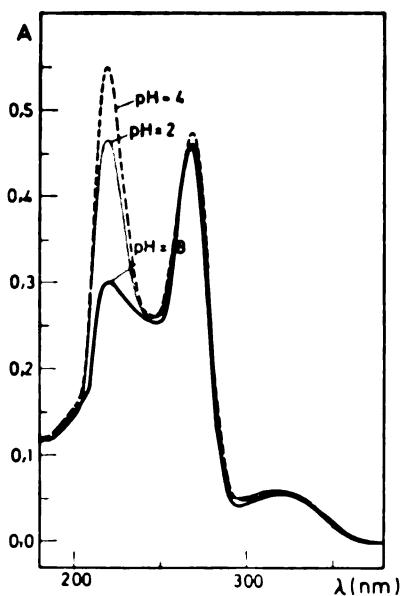
Карактер криве зависности интензитета максимума траке од рН раствора код малеинске киселине може се објаснити променом равнотежних стања у коме учествују молекулски и два јонска облика ове киселине. Константе дисоцијације малеинске киселине су: $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$, па из тога произилази да је дисоцијација тзв. прве малеинске киселине завршена на

$$\text{pH} = (1,85 + 6,59)/2 = 4,22$$

а да претежно двонегативне јоне имамо у области $\text{p}K_2 + 1$, тј. рН 7,59, па из ових података можемо објаснити настале промене у интензитету траке тиетилперазин-дималеата. У области рН од 1 до 4,5 промене интензитета траке настају као последица равнотеже између молекула и једнонегативних јона малеата, а у области рН од 4,5 до 7,5 као последица равнотеже једно- и двонегативних јона малеата. У базнијим областима од рН 7,5 не јављају се никакве промене у интензитету максимума, јер у раствору имамо практично само двонегативне јоне малеата.

Проучавајући апсорпциони спектар феноиазина у етанолу код кога се јављају максимуми на 205, 254 и 315 nm³ можемо запазити да се облик његовог спектра доста слаже са изгледом спектра тиетилперазин-дималеата у етанолном раствору, па стога претпостављамо да је тип електронских прелаза исти као код феноиазина у феноиазинском прстену. Пошто код фено-

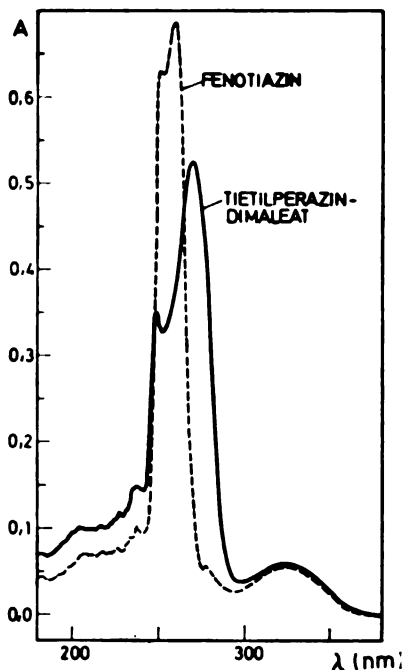
тиазина постоји једна мало ширира трака са максимумом на 205 nm, може се претпоставити да се у овој области мора јавити таква трака и код тиетилперазин-дималеата и она је прекривена траком малеинске киселине. Да би смо ову претпоставку потврдили узели смо, при спектрофотометријским мерењима, исту концентрацију малеинске киселине у упоредном раствору као и у испитиваном раствору тиетилперазин-дималеата и при том нисмо могли да добијемо потпуно потискивање траке са максимумом на 217 nm, што нам указује да ова трака не потиче само од малеинске киселине.



Слика 1 Figure

Апсорпциони спектри тиетилперазин-дималеата у растворима различитих pH вредности

Absorption spectra of thiethylperazine dimaleate in solutions of different pH values



Слика 2 Figure

Апсорпциони спектри тиетилперазин-дималеата и фенотиазина у диоксану
Absorption spectra of thiethylperazine dimaleate and phenothiazine in dioxane

У ацетонитрилу и метанолу⁴ спектар тиетилперазин-дималеата је скоро истог облика као и у воденом и етанолном раствору. Међутим, у раствору диоксана облик спектра се много више мења (сл. 2). Исте промене су запажене и код спектра фенотиазина у диоксану (сл. 2).

Апсорпциона трака са максимумом на 217 nm која постоји у воденом и етанолном раствору тиетилперазин-дималеата ишчезава у диоксану а појављују се инфлексије на 205 и 238 nm, један мањи максимум на 249 nm и један већи на 270 nm. Код фенотиазина у раствору у диоксану инфлексије се јављају на 207 и 238 nm, мањи максимум на 251 nm а већина 258 nm. Најдуготаласнија

трака код оба једињења остаје неизмењена и њен максимум је на 320 nm. Нас тале промене у апсорпционим спектрима условљене променама диелектричних константи растварача указују да је механизам прелаза за најкраткоталаснију траку код тиетилперазин-дималеата и фенотиазина у знатној мери условљен диелектричном константом средине.

У фенотиазинском прстену поред $\pi \rightarrow \pi^*$ прелаза постоји могућност и за $n \rightarrow \pi^*$ прелазе због присуства атома азота и сумпора у фенотиазинском прстену^{5,6}. Према положају и интензитету максимума трака, претпостављамо да су оне у свим испитиваним срединама настале $\pi \rightarrow \pi^*$ прелазом у електронском систему фенотиазинског прстена тиетилперазина.

И код тиетилперазин-дималеата настаје оксидација атома сумпора у фенотиазинском прстену што доводи до истих промена као и у спектрима фенотиазина па и ово потврђује да је механизам апсорпције углавном условљен присуством фенотиазинског прстена.

Апсорпциони спектри тиетилперазин-дималеата имају такав карактер да се могу изводити спектрофотометријска одређивања ове супстанце у 0,1 N раствору хлороводоничне киселине, ацетонитрилу и диоксану. Одређивање ове супстанције у 0,1 N раствору хлороводоничне киселине извођено је на $\lambda = 268$ nm, у ацетонитрилу на 270 nm, а у диоксану на 258 nm. У свим испитиваним случајевима добијена је праволинијска зависност апсорбанције од концентрације.

Спектрофотометријска одређивања тиетилперазин-дималеата у свим испитиваним растварачима су тачна и репродуктивна, па се ова метода може користити у квантитативној анализи ове супстанције.

S U M M A R Y

ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF THIETHYLPERAZINE DIMALEATE

RADOMIR B. POPOVIĆ

The Pharmacy, Military Medical Academy, YU-11000 Belgrade

and

KOSTA I. NIKOLIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Belgrade University, YU-11001 Belgrade

UV absorption spectra of thiethylperazine dimaleate (I) were examined in solutions of different pH values, as well as in media of different dielectric constants. It was shown that the pH influences the intensities of the 217 nm absorption band, which is due to changes in maleic acid concentration. Spectra of I in aqueous 0.1 N solution, as well as in acetonitrile and ethanol are almost identical. In dioxane the 217 nm band shifts considerably to longer wavelengths as a result of the change of the dielectric constant of the medium. The same effect was noticed in a dioxane solution of phenothiazine (II). Because of the similarity of the spectra of I and II in water, methanol, ethanol, and dioxane, it was concluded that in both compounds the same electronic transition is taking place. Since in the phenothiazine ring possibilities exist for both $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions, from the band positions and their intensities it was concluded that the absorption originates from the former.

For spectrophotometric determination of I, 0.1 N HCl solutions, and solutions in acetonitrile and dioxane are suitable.

(Received 15 September 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Shine, E. E. Mach, *J. Org. Chem.*, **30**, 2130 (1965)
2. C. N. R. Rao, „*Ultra-violet and Visible Spectroscopy*“, Second edition, Butterworths, London 1967, p. 76
3. *DMS UV Atlas of Organic Compounds*“, Vol. II, Butterworths, London 1966
4. J. Kračmar, J. Blažek, *Pharmazie*, **23**, 651 (1968)
5. J. Lhoste, M. Ptak, D. Lexa, *J. Chim. Phys.*, **65**, 1876 (1968)
6. J. Lhoste, J. Merceille, *Ibid.*, **65**, 1889 (1968).

APPLICATION OF THE STABILIZED ARC IN SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF PHOSPHORUS

VERICA G. ANTONIJEVIĆ and MOMIR D. MARINKOVIĆ

Laboratory of Chemistry, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade

(Received 22 June 1978)

A direct emission-spectrometric method for determination of phosphorus is proposed. Spectral lines at 255.325, 253.561, 214.914, and 213.618 nm were utilized with a stabilized arc as excitation source. Samples were nebulized by a cross-flow nebulizer into an Ar stream and introduced into the arc device. The method was applied for determination of phosphorus in iron and copper base materials. A number of possible interferences was investigated.

Determination of phosphorus in lower quantities in different matrices is connected with a series of difficulties due to the lack of specific reagents¹, used in application of classical chemical and colorimetric methods.

In choice and application of either emission or atomic-absorption spectrochemical methods it is important to have in mind possible interferences under conditions for achieving corresponding sensitivity.

The main disadvantage of most widely applied emission spectrometric methods, based on the emission of HPO^{2-5} or $\text{PO}^{6,7}$ molecules in the visible and UV spectrum, is actually caused by numerous interferences existing in this part of the spectrum in determining phosphorus directly. Even determination based on molecular absorption methods in flame photometry⁸ is not free of such interferences.

For these reasons an indirect atomic-absorption spectrometric method was used for many years for determination of phosphorus¹¹⁻¹⁴. In the compounds with molybdenum or magnesium phosphorus has been determined indirectly by determining these elements usually after their separation.

By an improvement of the atomic absorption spectrometry (a graphite cuvette, $\text{C}_2\text{H}_2\text{—N}_2\text{O}$ flame) phosphorus excitation was made less difficult and the lines in the near UV region could be applied^{15,18}. Also it was possible to use this method for determination of phosphorus in steels having a phosphorus content usually below 0.01 per cent¹⁸.

Among atomic emission methods the inductively coupled plasma torch is more widely used now, so that phosphorus along with the other elements can also be determined by this source¹⁹.

A direct emission-spectrometric method for determination of phosphorus in the near UV spectrum is being proposed in this paper. A direct-current and an argon-stabilized arc was used as the excitation source. The test solution in the form of an aerosol was indirectly introduced into the arc by a stabilizing gas, thus enabling a direct excitation of the elements in the arc column^{20,21}. Application

of this source also enables determination of elements such as phosphorus by the direct emission spectrochemical method in a simple procedure with accuracy and sensitivity as those obtained by atomic absorption spectrometry^{17,18} or by emission spectrometry using the inductively coupled plasma torch¹⁹.

APPARATUS

The stabilized arc used in this work has been described elsewhere^{20,21}.

Monochromator: The PGS-2 spectrograph of Carl Zeiss, Jena, was used as a monochromator with the attachment for photoelectric detection with one exit slit. The signal from the photomultiplier was measured by a potentiometric recorder which had a sensitivity of 1 nA for full-scale deflection. Experimental conditions and other relevant data are listed in Table I.

TABLE I

Operating Parameters and Apparatus

Excitation source	Stabilized arc ²⁰
Arc current	6 A
Stabilizing gas	Argon
Nebulizer	Angle type with nebulizing chamber
Solution uptake rate	1.6 cm ³ /min
Analytical lines	253.561-, 255.325-, 214.914-, 213.618 nm
Monochromator	Spectrograph PGS-2 with attachment for photoelectric detection
Entry slit	0.05 mm
Exit slit	0.15 mm
Diffraction grating	650 grooves/mm, blaze angle 11°
Order of diffraction	Second
Photomultiplier	R 166
Recorder	BI G1 Carl Zeiss, Jena
Time constant	1 s

PRELIMINARY INVESTIGATIONS

Choice of analytical lines. Since the stabilized arc considerably differs from the free burning one it was necessary to investigate the conditions of spectral excitation of phosphorus and to find ultimate lines for its determination. It has been found by examination of all the UV and visible spectral lines that those presented in Table II are most suitable for this purpose.

The most intense line was at 253.561 nm and in respect to that line the signal intensity ratios were calculated for other lines (for 100 µg P/cm³). Signal intensities of the background, I_B , are also given in Table II along with standard deviation of the background signal, S_B , and the detection limit, DL , calculated according to the formula

$$DL = 2\sqrt{2} S_B c/I_P$$

where I_P is the phosphorus signal intensity at the concentration, c , which is very close to the background signal intensity.

As it can be seen from Table II the line at 253.561 nm is the most intense but the line at 213.618 nm is more suitable for determination of phosphorus just because of a considerably smaller background signal when this excitation source is used. Due to lower standard deviation of the signal, the detection limit is also the lowest for the line at 213.618 nm. It is also evident that the background intensity in the spectral region of about 250 nm is almost 10 times that of the region of about 210 nm due to argon arc plasma emission.

Analytical curves. Preliminary investigations of the working conditions for obtaining analytical curves included intensity distribution in the arc column and the influence of the spectrochemical buffer.

Maximum signal values were obtained at 0.15 mm, for the lines 253.561 nm and 213.618 nm, with respect to the arc axis for both water and 0.5% potassium chloride. On this basis it was possible to conclude that the maximum number of phosphorus atoms are formed and excited in the zone close to the arc axis where the temperatures are the highest.

TABLE II

Examined Phosphorus Spectral Lines and Their Spectral Parameters

Spectral line, nm	$\frac{I_{1100}}{I_{253.561}}$	I_B , mm	S_B	DL, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$
253.561	1.00	155	0.99	0.66
255.325	0.20	139	1.27	1.60
214.914	0.44	14	0.52	1.15
213.618	0.53	13	0.72	0.15

Presence of the spectrochemical buffer in the nebulized solution, in our case potassium chloride, has not shown any considerable effect. Somewhat higher values of the signal intensity for emission of phosphorus were obtained by nebulizing pure water solutions without potassium chloride. Thus obtained increase amounts to 12%. It is interesting to mention here that, opposite to effects at phosphorus, potassium as a buffer in a stabilized arc increases spectral emission intensity of majority of the elements²⁰.

Analytical curves for investigated spectral lines are presented in Fig. 1. Relative signal intensities for the spectral lines are given as a function of phosphorus concentrations from 5 to 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

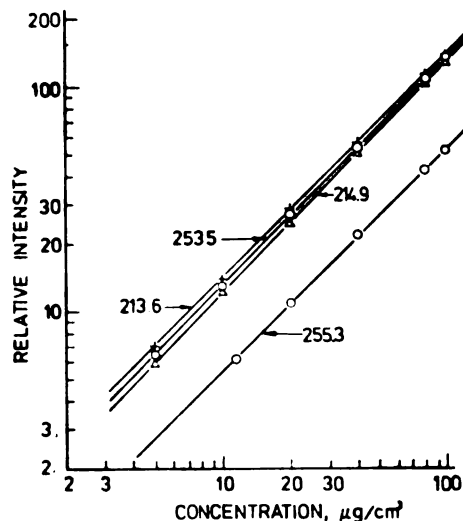


Figure 1. Analytical curves for phosphorus

Interferences. The effects of the presence of acids and of different elements in the nebulized phosphate solutions were investigated in order to find out possibilities and conditions for application of this method.

Effect of acids. Different chemical compounds affect to some extent nebulization and excitation conditions of a determined element. For this reason we have studied the effect of acids with respect to their application for dissolution of samples and preparation of standard solutions.

Presence of nitric acid in the concentration from 1—5 *N* in nebulized solutions containing phosphorus does not change intensity of the phosphorus signal for the 253.561 nm line.

The influence of HCl and H₂SO₄ on the intensity of phosphorus signals was also studied. At the highest investigated concentration, 5 *N*, the intensity decreased by about 20% for HCl and about 26% for H₂SO₄.

Effect of iron. The effect of different quantities of iron, from 100 to 4000 µg/cm³, on the spectral emission of phosphorus of 100 µg/cm³ for the chosen lines (Table III) was investigated.

TABLE III
Effect of Iron on the Spectral Emission of 100 µg/cm³ P

Fe µg/cm ³	Relative intensities of phosphorus			
	213.618 nm	214.914 nm	253.561 nm	255.325 nm
0	1.00	1.00	1.00	1.00
100	0.96	0.89	1.00	0.96
200	0.96	0.85	1.00	0.95
500	0.90	0.82	1.00	0.89
1000	0.81	0.76	1.00	0.81
2000	0.81	0.76	1.03	0.81
4000	0.81	0.76	1.12	0.79

The P 253.561 nm line was intensified because of the overlapping with the iron line of the same wavelength. In the vicinity of the P 213.618 nm line the relatively weak Fe 213.596 nm line was recorded which, however, might influence the results of phosphorus determination so that the correction for the amount of iron present should be introduced when the Fe : P ratio is greater than 40. It should be mentioned here that this interference can be avoided by employing a high resolution monochromator.

The effect of iron (Table III) is manifested by a decreasing intensity of phosphorus emission probably due to decreased arc temperature in the presence of larger quantities of iron. The data presented in Table III also show the possibility of determination of phosphorus in the presence of iron by employing the lines at 214.914 and 255.325 nm in combination with corresponding standards. The lines at 253.561 and 213.618 nm may be used, including necessary correction, only when the approximate ratio Fe : P is known.

Effect of copper. By determining phosphorus in the presence of different quantities of copper, we have come to the conclusion that the effect of copper is not negligible, namely close to the P 213.618 nm line there is also the Cu 213.598 nm line which causes interference in phosphorus determination up to 44%. However, the Cu 214.897 nm line only slightly affects the determination of phosphorus at 214.914 nm (Table IV).

TABLE IV
Effect of Copper on the Spectral Emission of 100 µg/cm³ P

Cu µg/cm ³	Relative intensities of phosphorus			
	213.618 nm	214.914 nm	253.561 nm	255.325 nm
0	1.00	1.00	1.00	1.00
500	0.95	0.95	1.00	1.01
1000	1.05	0.95	1.01	1.01
2000	1.16	1.00	1.00	1.02
4000	1.44	1.01	0.99	1.00

Phosphorus in presence of copper can in practice be determined by using the 253.561, 255.325 and 214.914 nm lines.

Effect of zinc, lead and tin. The effect of these elements on the spectral emission obtained by nebulizing $100 \mu\text{g cm}^3$ of phosphorus for the 253.561, 214.914 and 255.325 nm lines was studied. In the presence of increasing zinc quantities from 0.5 to 4 mg/cm^3 the signal intensity remains constant.

For the P 253.561, 255.325, 214.914 and 213.618 nm lines lead in the amount of 0.5 to 4 mg cm^3 causes gradual increase of the signal intensity for phosphorus i.e., the increase for 4 mg cm^3 is 10%. Tin in a quantity from 1 to 4 mg cm^3 decreases the intensity of the phosphorus signal for 10% at 4 mg cm^3 .

Since these elements are always more or less present in bronze and other alloys of copper they were investigated with the aim to establish their possible influence, but an absence of their emission was observed.

Effect of chromium, nickel and manganese. The effect of these elements on the spectral emission of $100 \mu\text{g cm}^3$ of phosphorus for the 213.618, 214.914 and 255.325 nm lines was investigated.

Chromium in the amounts of 0.2 to 2 mg cm^3 causes a gradual decrease of the signal intensity which becomes 6% for 2 mg cm^3 of chromium.

Nickel and manganese in the amounts of 0.5 and 1 mg/cm^3 do not cause any interference.

Vanadium, tungsten and molybdenum in the amounts of 0.5 and 1 mg/cm^3 do not interfere in determination of phosphorus for the quoted lines.

There is no spectral emission of examined elements in the spectral region characteristic for application of the stabilized arc in determination of the phosphorus content in iron and steels.

ANALYTICAL PROCEDURE

The described method, suitable for determination of phosphorus in different materials was applied to and investigated in copper and iron samples and their alloys.

Reagents. Standard phosphorus solution was prepared by taking 2.1314 g of *p.a.* grade diammonium hydrogen *o*-phosphate previously dried at 110° to constant weight, and dissolved in 500 cm^3 in distilled water. 1 cm^3 of the solution corresponded $1000 \mu\text{g}$ of phosphorus.

Nitric acid was *p.a.*, 1.42 g/cm^3 . Hydrochloric acid was *p.a.*, 1.17 g/cm^3 . Perchloric acid was *p.a.*, 1.67 g/cm^3 . Sulphuric acid was *p.a.*, 1.84 g/cm^3 .

Copper and iron solutions were prepared from metals of *p.a.* grade according to the prescribed procedure.

Determination of phosphorus in iron and steels. The sample 2 g in mass was dissolved in 35 cm^3 of 1:3 nitric acid and 5 cm^3 of perchloric acid and evaporated to white fumes. Finally, extra 5 cm^3 of nitric acid were added and that solution boiled by adding water until complete dissolution of salts. The solution was then evaporated to small volume, added to it 5 cm^3 of nitric acid 1:3 and made up to 25 cm^3 .

For measuring spectral intensities of the sample solutions, 5 cm^3 of it was made up to 10 cm^3 . The same amount of 5 cm^3 of sample solution was used for preparing solutions of 400, 500, and $600 \mu\text{g}$ of phosphorus which were then made up to 10 cm^3 for standard addition method. Standards with phosphorus and pure iron were prepared by taking 5 cm^3 of pure iron solution and corresponding phosphorus solution and then made up to 10 cm^3 . The blank was prepared by taking only 5 cm^3 of pure iron solution, and made up to 10 cm^3 .

The 213.618 nm phosphorus line was chosen for determination of phosphorus in iron and the analytical curve was constructed for signal intensities of phosphorus standard solutions in the presence of iron.

The sample for analysis was low alloy steel NBS 461 № 1161 Steel A and NBS 462 № 1162 Steel B. The following results were obtained

Sample	Phosphorus %		
	Certificate	Stabilized arc	Precision
Steel A	0.053	0.056	0.004
Steel B	0.045	0.041	0.004

The percentage of phosphorus was calculated by means of the analytical curve and spectral intensities of sample solutions measured by strictly taking into account corrections for the blank solution which is not negligible in the samples with a matrix of iron.

The results of phosphorus determination obtained by the spectrochemical method show good agreement with the values from the certificate. Precision was expressed as standard deviation of single determination, calculated from six measurements.

Determination of phosphorus in copper and copper alloys. The amount of 0.1 g (or more if required) was weighted and dissolved in 5 cm³ of 1 : 1 nitric acid, or in the case of an alloy, the sample was dissolved in 2 cm³ of hydrochloric acid, 1.17 g/cm³, and 5 cm³ of 1 : 1 nitric acid. Thus prepared samples were heated to eliminate brown fumes and then made up to 50 cm³.

The solution for analysis was prepared by taking 20 cm³ of sample solution; the same sample volumes were taken for preparing the standard phosphorus solutions of 2000, 2500 and 3000 µg and made up to 25 cm³. These solutions were used for application of the standard addition method. Preparing standard phosphorus solutions for the calibration curve, 20 cm³ of pure copper solution was made up to 25 cm³ along with 2000, 2500, and 3000 µg of phosphorus. Blank solution was prepared in the same way from pure copper solution without adding phosphorus.

For determination of phosphorus in copper the P 253.561 nm line was chosen.

The sample for analysis was phosphor bronze with about 5% of phosphorus. Using the described procedure the percentage of phosphorus was calculated from measured spectral intensities for the sample and standard solutions. The following results are obtained:

Spectrochemical method	5.43 ± 0.14 %P
Alkalimetric method	5.46 ± 0.02 %P.

The phosphorus content obtained by the spectrochemical method is compared with this obtained by the alkalimetric method¹ recommended for standard usage of this type of alloys. The obtained results show satisfactory accuracy for spectrochemical methods but the alkalimetric method has an advantage as concerns reproducibility of the data. However, with respect to speed and absence of various interferences, the proposed spectrometric method is doubtless advantageous.

CONCLUSIONS

A spectrochemical method for determination of phosphorus in metals by using a stabilized arc as an excitation source is proposed. As compared to emission spectrochemical methods most often applied in the literature²⁻⁷ such as utilization of molecular spectra of HPO and PO molecules, or application of the inductively coupled plasma torch¹⁶ the proposed method has several advantages for excitation of different elements, even phosphorus.

The stabilized arc develops a sufficiently high temperature what makes it suitable for atomization and excitation of phosphorus as well as other elements which require high temperature sources.

Spectral resolution obtained by means of the Zeiss spectrograph provides favourable conditions for determination of phosphorus without spectral interferences due to presence of other elements.

Nebulization of the sample solutions by a stabilizing gas, i.e., argon stream, provides a uniform introduction of the solution into the arc and constant arc emission.

The stabilized arc offers wide possibilities for excitation of different elements by using the arc column zones, where the signal to noise ratio is most favourable, owing to the existing temperature gradient and to the possibility of variation of the whole arc temperature by buffer substances of different ionization potentials introduced into the arc column.

By adjusting the conditions for atomization and excitation of particular elements in the stabilized arc, in our case it was possible to determine phosphorus with a quite satisfactory lower detection limit. Comparison with the other mentioned methods is given in the following:

	Stabilized arc	Inductively coupled plasma torch ¹⁶	Atomic absorption spectrometry ⁷
DL ($\mu\text{g cm}^3$)	0.15	0.07	21
Line (nm)	213.618	253.56	178.3

By applying the stabilized arc it was possible to determine the phosphorus content in samples down to 0.01 per cent.

The proposed method is also suitable for determination of higher phosphorus contents with the accuracy of 1%, by varying working conditions as shown on the phosphor bronze sample where the content of phosphorus was 5.43% according to the value obtained by the standard alkalimetric method.

The described spectrochemical method with the stabilized arc as an excitation source would be very suitable for multielemental analyses of samples since several elements can be analysed from the same sample solution if the corresponding standard solutions are available.

ИЗВОД

ПРИМЕНА СТАБИЛИЗОВАНОГ ДУКА НА СПЕКТРОХЕМИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ФОСФОРА

ВЕРИЦА Г. АНТОНИЈЕВИЋ и МОМИР Д. МАРИНКОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522, 11001 Београд

Предложена је директна спектрометријска метода за одређивање фосфора употребљавајући спектралне линије фосфора на 255.325, 253.561, 214.914 и 213.618 nm и стабилизовани лук као експитациони извор. Раствор пробе је распршиван кроз распршивач угаоног типа у струји аргона, па је настали аеросол увођен у лучни уређај. Предложена метода је примењена на одређивање фосфора у гвожђу и баку као основним материјалима и већи број могућих интерференција је испитан.

(Примљено 22. јуна 1978)

REFERENCES

1. N. H. Furman, Editor, „*Standard Methods of Chemical Analysis*“, Vol. I, D. van Nostrand Co., Princeton, New Jersey 1962
2. R. M. Dagnall, K. C. Thompson and T. S. West, *Analyst*, **93**, 72 (1968)
3. A. Syty and J. A. Dean, *Appl. Opt.*, **7**, 1331 (1968)
4. W. N. Elliott, C. Heathcote and R. A. Mostyn, *Talanta*, **19**, 359 (1972)
5. G. L. Everett, T. S. West and R. W. Williams, *Anal. Chim. Acta*, **68**, 387 (1974)
6. R. K. Skogerboe, A. S. Gravatt and G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, **39**, 1602 (1967)
7. A. Davis, F. J. Dinan, E. J. Lobbett, J. D. Chazin and L. E. Tufts, *Ibid.*, **36**, 1066 (1964)
8. H. Haraguchi and K. Fuwa, *Ibid.*, **48**, 784 (1976)
9. B. L'vov and A. D. Khartsyzov, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **11**, 413 (1969)
10. G. F. Kirkbright and M. Marshall, *Anal. Chem.*, **45**, 1610 (1973)
11. G. F. Kirkbright, A. M. Smith, S. T. West and R. Wood, *Analyst*, **94**, 754 (1969)
12. T. V. Ramakrishna, J. W. Robinson and P. W. West, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 43 (1969)
13. W. E. Crawford, C. I. Lin and C. O. Huber, *Ibid.*, **64**, 387 (1973)
14. C. Riddle and A. Turek, *Ibid.*, **92**, 49 (1977)
15. B. V. L'vov and A. D. Khartsyzov, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **11**, 9 (1969)
16. G. C. Toralballa, G. I. Spielholtz and R. J. Steinberg, *Mikrochim. Acta*, 484 (1972)
17. I. D. Kerber, D. C. Manning and S. Slavin, *Preprints 20th Coll. Spectrosc. Int.*, Prague 1977, № 153
18. P. J. Whiteside and W. J. Price, *Analyst*, **102**, 618 (1977)
19. P. W. J. M. Boumans and F. J. de Boer, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 391 (1972)
20. M. Marinković and B. Dimitrijević, *Ibid.*, **23B**, 257 (1968)
21. M. Marinković and B. Zmbova, *Proc. 16th Coll. Spectrosc. Int.*, Firenze 1973, Vol. I, pp. 28—32.

CARBAMATES OF THE LOWER ALIPHATIC AMINES IN APROTIC SOLVENTS. II. CONDUCTANCE, POLARIZATION, DIPOLE MOMENTS, AND NMR SPECTRA

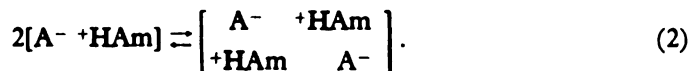
UBAVKA B. MIOČ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade*

(Received 26 June 1978; revised 29 September 1978)

Solutions of carbamates of lower aliphatic amines were investigated by measuring electrolytic conductance, polarization and dipole moments, as well as by analysing their ^1H and ^{13}C nmr. spectra. The data confirm a previously proposed scheme of a complex equilibrium in non-aqueous solvents.

A study of vibrational spectra of carbamates of lower primary and secondary amines has yielded a possible scheme of a rather complex equilibrium between various neutral and ionized species^{1,2}. The proposed scheme in a simplified form is the following:



The reaction of carbon dioxide and the amine (Am) forms first free alkyl-carbamic acid (AH) (not seen in the spectra) which immediately becomes bonded with another amine molecule, which is called the molecular complex. The next step is a result of proton transfer yielding the carbamate ion (A^-) and the alkyl-ammonium ion (^+HAm) which form an ion pair. The equilibrium chain is terminated with a closed structure where two ion pairs form a „dimer“ (Eq. 2).

In order to get a closer insight into the above proposed equilibria, carbamate solutions were further investigated in various ways such as measurements of electrolytic conductance, polarization and dipole moments and analysis of their proton and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra, which will be described in the following.

EXPERIMENTAL

The following amines, ethyl (EA), diethyl (DEA), *n*-butyl, (BA) and di-*n*-butyl (DBA), were purified and their carbamates (designated with an added „C“) prepared as described elsewhere^{1,2}.

Their conductance in solutions of acetonitrile and dichloromethane was measured with a conductometer MA 5961 Iskra, Kranj, Yugoslavia, using the standard set-up. The dielectric constants were determined with a Dipolmeter Model DM 01 of WTW, Weilheim, Oberbayern,

W. Germany, with a frequency of 2.0 MHz. Densities were determined with a digital densitometer DMA 02/C manufactured by Anton Paar KG, Graz, Austria, while the indices of refraction were obtained by an Abbe refractometer of Carl Zeiss, Jena, using the sodium D line. Measurements were done at 20.0°.

The proton nmr. spectra were recorded on a Varian A60A spectrometer, using TMS as internal standard. Carbon-13 nmr. spectra were obtained by a Bruker SXP-100 pulse spectrometer with signal averaging of a decoupled signal at 22.63 MHz. The samples were irradiated with short pulses in time intervals of 1 s. The chemical shifts were measured relative to the CDCl_3 signal at 76.9 ppm and recalculated to TMS.

RESULTS AND DISCUSSION

Conductance of carbamate solutions

The infrared spectra of carbamate solutions show undoubtedly that carbamates dissociate in non-aqueous solutions^{1,2}. It seemed therefore reasonable that these solutions should show an increased electrolytic conductance compared to the pure solvent or solutions of either amine or carbon dioxide.

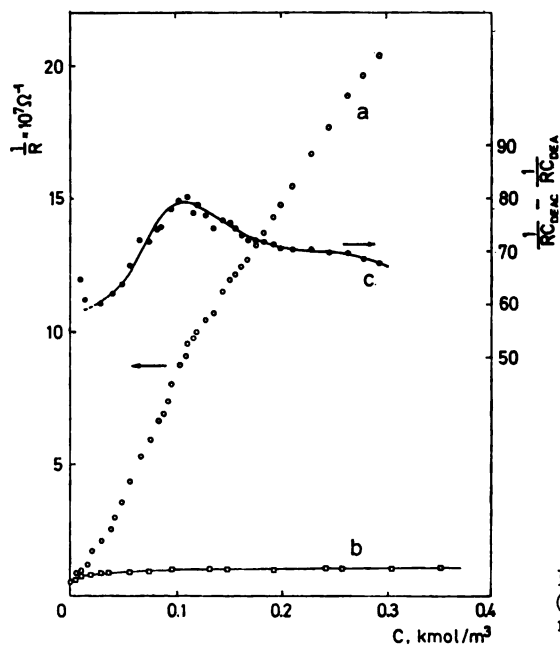


Fig. 1. Conductance of diethylamine (a) carbamate and diethylamine (b) in acetonitrile solution. Equivalent conductance of the carbamate (c)

Figure 1 shows results of conductance measurements of an acetonitrile solution of DEAC at various concentrations and at 298 K. The plot of $1/R$ vs. concentration shows a clear increase of conductance for the carbamate (a) while for pure amine (b) there is practically no change, as it could be expected. The conductance of the carbamate in the first part at low concentrations up to about 0.02 kmol/m^3 shows an increase which is proportional to the concentration. At higher concentrations the conductance increases faster.

A more illustrative plot is obtained when quantities proportional to equivalent conductances are treated. The curve c in Fig. 1 was obtained when $1/RC_{DEA}$ is subtracted from $1/RC_{DEAC}$. The curve increases first sharply, passes through a distinct maximum at about 0.11 kmol/m^3 and decreases afterwards steadily towards higher concentrations.

The low conductance of dilute solutions may be explained first by a dissociation into amine and carbon dioxide, both being poor conductors. The proposed first step of the reaction, formation of the molecular complex, in the present case $\text{Et}_2\text{NC}=\text{O} \cdot \text{HNEt}_2$, should be a poor conductor also. The opposite is true



with the formation of the ion pair $(\text{Et}_2\text{NCOO}^- \cdot \text{NH}_2\text{Et}_2)$. At higher concentrations a closed association of the ions, the „dimer“, was being postulated, which explains the observed decrease.

A solution of DEAC in dichloromethane shows a conductance about 40 times lower compared to acetonitrile, measured in 20 per cent solutions.

Polarization and dipole moments of carbamate solutions

From the knowledge of the dielectric constant, the molecular polarization, and of the dipole moments of molecules, information can be gained concerning the nature of bonding and molecular interactions in solutions^{3,4}. The changes which were supposed to occur in carbamate solutions should affect the above quantities also.

For the measurements DEAC was chosen in three solvents: a nonpolar one, *n*-hexane, a moderately polar one, dichloromethane, and a strongly polar solvent, acetonitrile. From the measured densities and dielectric constants, molar polarizations, and dipole moments were derived for various concentrations of the carbamate. In order to induce a shift of equilibrium, measurements were done also with the same solutions having an excess of carbon dioxide. Amine solutions in corresponding concentrations were used as standards for comparison.

Using the values of dielectric constants at the lowest concentrations (down to 5×10^{-3} wt.%) and extrapolating to zero concentration, by use of the Debye equation the following values of dipole moments were derived:

	<i>n</i> -hexane	CH_2Cl_2	CH_3CN
DEA	0.75	1.42	1.78
DEAC	1.6	2.1	2.4
DEAC + CO_2	0.9	1.4	—

It may be noticed that dipole moments of the solutes increase considerably with the increase of the dielectric constants of the solvents, which are 2.0, 9.1, and 37.0 for the three solvents in the order listed.

In further treatment of the data, using the Clausius-Mosotti equation^{3,4}, for each concentration the polarization of the solute was derived. For the *n*-hexane solutions of DEAC, shown in Fig. 2, two maxima in the plot P_{tot} vs. mol fraction are seen. One of them disappears completely when excess carbon dioxide is intro-

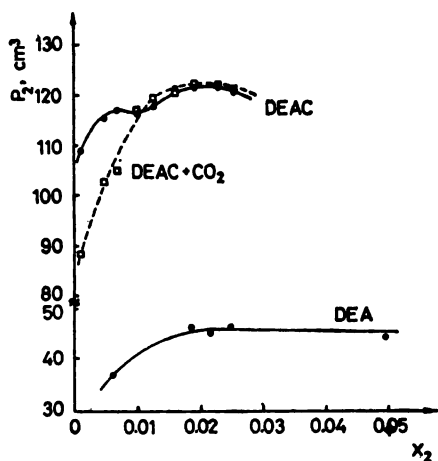


Fig. 2. Molecular polarization of diethylamine and diethylamine carbamate in *n*-hexane solution as function of mol fraction

duced. The first maximum at $x_2 = 0.007$ could be ascribed to the alkylcarbamic acid, while the second one would correspond to the ion pair. The decrease beyond $x_2 = 0.02$ could be the consequence of formation of the „dimer“ with antiparallel orientation of the dipoles.

The values of polarization should not be taken as absolute values of any present species, but only as a picture of changes occurring in solution when a given species is dominating.

Nmr. spectra of carbamate solutions

Proton nuclear magnetic resonance spectra were recorded of EA, DEA, BA, DBA and their carbamates in solutions, as given in Table I. Spectra of BA, DEA and their carbamates are illustrated in Fig. 3.

Comparison of the amine and corresponding carbamate spectra shows that the latter are more complex, which is to be expected because of more expressed intermolecular interactions and ion formation in these solutions. The methyl signals are practically unaffected, while the methylene signals experience a shift of 0.4 ppm downfield, with a considerable broadening.

The observed broadening could be explained by the fact that in carbamates the aliphatic radical appears in two different environments. One part of them is bound to the carboxylic, while the other part to the amino (or imino) group.

Signals from the $+NH_3$ and $+NH_2$ protons should appear at 7.0 and 8.0 ppm respectively⁵. In samples in CD_3OD solutions a proton exchange takes place producing an average signal at about 5 ppm. In $CDCl_3$ solutions a broad line at 7.4 ppm is obtained.

These recorded spectra confirm the dipolar structure of the carbamates and point to the hydrogen-bond interaction between the carbamate and alkylammonium ion.

Carbon-13 nmr. spectra of BA, DBA and their carbamates in $CDCl_3$ solution were also recorded. Spectra of the amines consist of four sharp lines whose

TABLE I

Chemical shifts of 1H nmr. signals of amines and their carbamates

Sample	Solvent	S h i f t, ppm					
		CH_3	CH_2	NH_2	NH	$+NH_2$	$+NH_3$
EA	CCl_4	1.07	2.72	0.95			
EAC	CD_2OD	1.10	2.90				5.02
DEA	CCl_4	1.03	2.60		0.43		
DEA	$(CD_3)_2CO$	1.03	2.62		1.52		
DEAC	"	1.15	3.02		1.52		
DEAC	CD_2OD	1.15	2.85				5.02
BA	$CDCl_3$	1.40	2.75	0.93			
BAC	"	1.48	3.03		0.92		7.37
DBA	"	1.42	2.67		0.92		
DBAC	"	1.50	3.05			0.98	

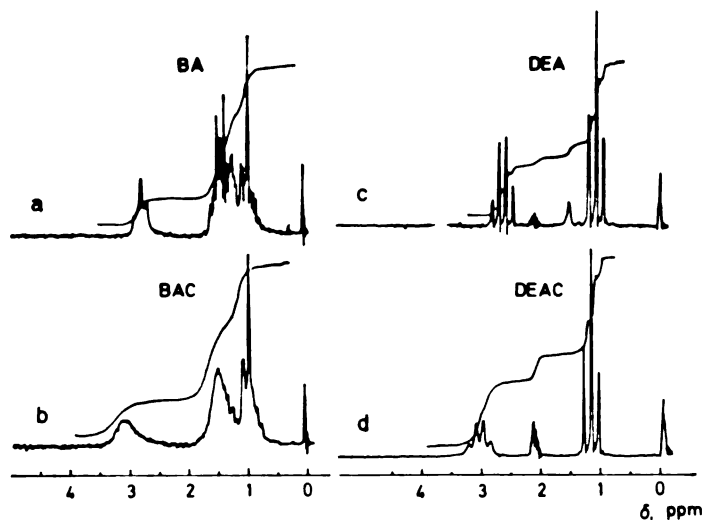


Fig. 3. Proton nmr. spectra of solutions of two amines and their carbamates. a) DEA in CCl_4 , b) DEAC in CD_3OD , c) BA in $CDCl_3$, d) BAC in $CDCl_3$

shifts are listed in Table II, and are assigned to α , β , γ , and δ carbons. Formation of the carbamates does not affect practically the lines of γ and δ carbons, while the α and β lines appear as considerably broadened (half width 30 Hz). Cooling

of the solution of BAC leads to a splitting of each of these lines into two components. At 253 K the lines are almost completely resolved and sharp, producing thus a group of six signals.

TABLE II

Chemical ^{13}C nmr. shifts for butylamine, dibutylamine and their carbamates (ppm)

	BA	BAC			DBA	DBAC 310 K
		310 K	297 K	253 K		
C_δ	14.2	12.1	13.5	13.2	14.2	13.3
C_γ	20.5	18.6	19.8	19.5	20.9	19.8
C_β	36.7	30.2	30.1 31.3	32.1 38.4	33.1	30.0
C_α	42.3	40.3	39.0 41.1	38.4 40.7	50.1	46.8
COO^-	—	164.0	169.1	162.2	—	184.4

The signal broadening and splitting can be again explained by the presence of methylene groups under differing influences. The first type of CH_2 groups are the ones bonded to the negative NCOO^- group, while the other ones are attached to the positive $^+\text{NH}_3$ group. Longer-chain radicals contain additional CH_2 groups removed from the charged terminals and these should behave equally in both cases, producing sharp signals. It is believed that the split components with the smaller shift are produced by the COO^- interaction, while the other ones are a consequence of the vicinity of the ionized amino group. It is somewhat surprising that both α and β signals experience the same extent of broadening or splitting, while signals of the γ and δ carbons stay virtually unaffected. In addition, the observed shifts of these lines is smaller than expected in such cases^{6,7}, which could be explained by induction effects.

In all the carbamate spectra signals of the carboxylic group or the COO^- ion were recorded between 164 and 184 ppm, which is in accord with data for such compounds⁸⁻¹⁰. The exchange between these two species is obviously rapid, producing only one broad signal.

CONCLUSIONS

From the analysis of the presented data the following main points could be concluded.

1. One of the species dominating in moderately dilute solutions shows an exceptionally high electrolytic conductance. Dilute and concentrated solutions conduct less.
2. In comparison to amines, carbamates show a considerably greater molecular polarization.

In solution there are two species of a high degree of polarization. The one dominating in dilute solutions is strongly suppressed when excess carbon dioxide is introduced into the system. In concentrated solutions the polarization decreases.

3. In solutions of carbamates the alkyl radicals exist in two states. At elevated temperatures there is a rapid exchange between these two forms, while cooling slows this process effectively down. The change from the amines into carbamates affects the methylene groups in α and β positions.
4. In solutions both COOH and COO \cdot forms are present, which exchange rapidly.
5. In carbamate solution presence of NH groups and $^+\text{NH}_2$ or $^+\text{NH}_3$ ions can be detected.

All the listed conclusions are in accord with the proposed reactions (1) and (2) derived by vibrational spectroscopy^{1,2}.

ИЗВОД

КАРБАМАТИ НИЖИХ АЛИФАТИЧНИХ АМИНА У НЕДИСОЦИРАЈУЋИМ РАСТВОРАЧИМА. II. ПРОВОДЉИВОСТ, ПОЛАРИЗАЦИЈА, ДИПОЛНИ МОМЕНТИ И СПЕКТРИ НУКЛЕАРНЕ МАГНЕТСКЕ РЕЗОНАНЦИЈЕ

УБАВКА Б. МИОЧ и СЛОБОДАН В. РИВНИКАР

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета, Студенски брг 16, 11000 Београд

Раствори етиламина, диетиламина, бутиламина и дибутиламина као и њихови производи реакције са угљендиоксидом — карбамати, подвргнути су истраживању помоћу више метода. За разне концентрације карбамата диетиламина у ацетонитрилу измерена је електролитичка проводљивост. Добивена крива еквивалентне проводљивости расте са порастом концентрације, пролази максимум и потом показује благ пад (сл. 1). Крива поларизације истог карбамата у *n*-хексану показује два максимума, на нижим и средњим концентрацијама. Први се максимум губи када се у раствор уведе вишак угљендиоксида (сл. 2). Протонски nmr спектри свих испитаних карбамата дају проширене сигнале протона групе CH_2 , што указује на постојање интеракције на неким од њих (сл. 3). Спектри резонанције ^{13}C показују еквивалентан ефекат на овим групама, при чему се код неких запажа цепање у две компоненте. Сви налази у раду у сагласности су са раније изведеном анализом вибрационих спектра карбамата^{1,2}, која је указивала на сложenu равнотежу више неутралних и јонизованих облика у растворима карбамата.

(Примљено 26. јуна 1978; ревидирано 29. септембра 1978)

REFERENCES

1. U. B. Mioč, *Ph. D. Thesis*, Faculty of Science, Belgrade University, 1977
2. U. B. Mioč, S. V. Ribnikar, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 603 (1978)
3. Ch. P. Smyth, „*Dielectric Behavior and Structure*“, McGraw-Hill Book Co., New York 1955
4. V. I. Minikin, O. A. Osipov, Yu. A. Zhdanov, „*Dipol'nye momenty v organicheskoi khimii*“, Khimiya, Leningrad 1968
5. R. H. Bible, „*Interpretation of NMR Spectra, an Empirical Approach*“, Plenum Press, New York 1965
6. „*Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*“, Ed. by G. S. Levy, John Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1976
7. G. S. Levy, „*Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*“, Interscience, New York 1972
8. K. B. Whetsel, J. H. Lady, *J. Phys. Chem.* **68**, 1010 (1964)
9. Ch. S. Springer, D. W. Meck. *Ibid.*, **70**, 431 (1966)
10. H. Eggert, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3710 (1973).

ДИРЕКТНО ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА АЛДЕХИДНИХ ГРУПА У ЦЕЛУЛОЗНИМ ВЛАКНИМА

СВЕТЛАНА В. МИЛОСАВЉЕВИЋ*, МОМИР С. ЈОВАНОВИЋ**
и МИЛАН СAK-БОСНАР**

*Завод за текстилну технологију и **Завод за аналитичку хемију Технолошко-металуришког
факултета Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 21. новембра 1977; ревидирано 18. септембра 1978)

Степен оштећења целулозних влакана изазван дејством различито концентрованих киселина током различитог времена, одређен је оксидацијом ослобођених алдехидних група алкалним раствором калијум-ферицијанида. Мерењем редокс потенцијала раствора који преостаје после одвајања влакана, преко баждарног дијаграма $E - \log C_{\text{Feri}}/C_{\text{Foc}}$ одређена је концентрација насталог ферицијанида, а ово прерачунато на „бакров број“ представља мерилу степена оштећења.

Неоштећена целулозна влакна која на крајевима својих макромолекула садрже једну потенцијалну алдехидну групу, показују занемарљиво мала редукујућа својства. Дејство киселина на оваква влакна, изазива топохемијску реакцију разградње макромолекула при чему се добијају олигомери или мономери на чијим се крајевима такође налазе алдехидне групе. Од природе киселина, њихове концентрације, времена изложености влакана њиховом утицају и температуре, зависи степен деградације целулозе, одн. повећање редуccionне моћи хидроцелулозе. Очигледно, одређивањем редуccionне способности оштећених целулозних влакана, може да се суди о степену њихове оштећености што је иначе значајно за текстилну технологију.

У литератури је описан низ аналитичких метода којима се може одредити редукујућа способност раствора после одвајања киселинама оштећених целулозних влакана¹⁻⁸. Стиче се међутим утисак, да је одређивање тзв. бакровог броја² најчешће препоручивана метода при чему се за оксидацију алдехидних група користи Fehling-ов раствор. Издвојени купро-оксид оксидује се потом раствором фери-гвожђа а награђени фери-сулфат одређује перманганатометријски. Потребно је међутим истаћи, да међусобно упоређивање резултата добијених различитим описаним методама није остварљиво једноставно стога, што од оксидационог потенцијала оксиданса као и од средине у којој се врши оксидација алдехидних група зависи то у којој ће мери и остали редукујући продукти настали разградњом целулозних влакана, утицати на редукујућу способност раствора који се испитује. С друге стране, ово истовремено значи да се репродуктивни резултати применом једне одређене методе могу да добију искључиво ако се стриктно поштују сви услови дефинисани тим поступком.

Независно од цитираних поступака, Farley и Nixon⁹ описали су једну једноставну методу за одређивање редукујуће способности полисахарида:

присутне алдехидне групе оксидовали су алкалним раствором фероцијанида а настали фероцијанид, титровали су киселим раствором цери-сулфата уз визуелно одређивање завршне тачке. Сматрали смо да ова метода, модификована у односу на доста неизвесну визуелну завршну тачку титрације и прилагођена условима испитивања целулозних влакана, реално обећава добијање брзог и једноставног поступка за одређивање степена оштећености таквих влакана, прихватљивог за лабораторије текстилне индустрије.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенси. Алкални раствор фероцијанида направљен је по упутству Farley-a и Nixon-а тако, што је био концентрације $0,1 \text{ kmol/m}^3$ у односу на калијум-фероцијанид и приближно $0,5 \text{ kmol/m}^3$ у односу на безводни натријум-карбонат. Алтернативни раствор фероцијанида био је такође концентрације $0,1 \text{ kmol/m}^3$ у односу на калијум-фероцијанид, али $0,05 \text{ kmol/m}^3$ у односу на натријум-хидроксид.

Раствор калијум-фероцијанида направљен је тако што је садржавано 10, 20, 50, 100 или 200 mg ове супстанце растворених у 100 cm^3 воде у одговарајућем нормалном балону.

Раствор $0,05 \text{ kmol/m}^3$ цери-сулфата садржавао је 100 cm^3 концентроване сумпорне киселине на 1 dm^3 .

Апаратура. За потенциометријска мерења као и за „dead-stop“ титрације, коришћен је дигитални рН-метар Radiometer PHM 62 фабрички оспособљен за извођење обеју техника. При овоме, индикаторски систем електрода састојао се од две платинске жице $\varnothing 0,2 \text{ mm}$ дужине по 5 cm и увијене у спирале, одн. од једне такве и једне засићене каломелове електроде.

При титрацијама, дозирање титрационог раствора вршено је клипном биретом Metrohm Е 485 са могућношћу процењивања $0,002 \text{ cm}^3$.

Претходна испитивања. Целулозна влакна различитог порекла била су током различитог времена квашена сумпорном или хлороводоничном киселином, затим брижљиво испрана водом и осушена. Количине од неколико стотина mg оваквих влакана третирана су затим карбонатним раствором фероцијанида током 15 минута, процеђена и поново добро испрана водом. После закишељавања раствора сумпорном киселином, филтрат је титрован стандардним раствором цери-сулфата примењујући „dead stop“ методу завршне тачке.

Резултати одређивања степена оштећености целулозних влакана овим поступком који представља покушај модификовања методе Farley-a и Nixon-a ради одређивања редукционе способности деградираних целулозних влакана, прерачунати су сходно обрасцу ових аутора на бакров број. Међутим, ова претходна испитивања указала су на следеће:

1. Обиље угљен-диоксида који се развија приликом закишељавања карбонатног раствора фероцијанида каквог препоручују горњи аутори, потенцијално представља могућност губитка дела раствора.

Из овог разлога, алтернативни раствор фероцијанида садржавао је натријум-хидроксид уместо натријум-карбоната.

2. Познато је да оксидациона способност раствора фероцијанида зависи у великој мери од његове рН вредности. Отуда, закишељавање раствора који преостаје после третирања деградираних целулозних влакана и у коме се поред фероцијанида (који се потом титрује цери-сулфатом) налази и неизреагован фероцијанид, може да доведе до оксидације и друге редукујуће продукте киселинске деградације целулозних влакана. Овоме такође може да допринесе и висока оксидациона способност раствора цери-сулфата што све доводи до повећаног бакровог броја и погрешног закључка о степену оштећења влакана.

Из ових разлога, даља претходна испитивања настављена су у правцу изналажења могућности да се титрација, па према томе и употреба цери-сулфата, као таква избегне. Идеја је била да се директним мерењем редокс потенцијала алкалног раствора, који поред насталог фероцијанида садржи и вишак неизреагованог фероцијанида, применом Nernst-овог израза израчуна концентрација фероцијанида а преко ове и бакров број. Било је стога потребно да се претходно утврди, постоји ли линеарна зависност мереног потенцијала од логаритма односа $C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{3+}}$ у различитим међусобним комбинацијама и у благо алкалним растворима чије се рН вредности разликују у мањој мери. Ради тога, поступљено је на следећи начин:

Запреминама од по 25,00 cm³ стандардних алкалних (0,03, 0,05 одн. 0,07 kmol/m³ NaOH) раствора калијум-ферицијанида који су се налазили у нормалним балонима од 100 cm³, додата је по 50,00 cm³ раствора калијум-ферицијанида који је садржавао 5, 10, 25, 50 одн. 100 mg ове супстанце после чега је разблажено водом до црте. На овај начин добијени су раствори познатих али различитих међусобних односа ферицијанида и ферицијанида који су се истовремено у мањој мери разликовали и по садржини присутних алкалија. Мерењем ЕМС спрега платинска индикаторска електрода, испитивани раствор FeiC/FeoC ЗКЕ за три серије различито концентрованих алкалних раствора, добијен је дијаграм приказан на слици 1.

Приказаним дијаграмом изнађена вредност за $\log C_{FeiC}/C_{FeoC}$ будући да је $C_{FeiC} = C_0 - C_{FeoC}$ где је C_0 почетна, позната концентрација ферицијанида, једнака је изразу:

$$\log [(C_0 - C_{FeoC})/C_{FeoC}]$$

одакле се бакров број, сходно обрасцу Farley-а и Nixon-а, може да израчуна преко обрасца:

$$R_{Cu} = 6,357 C_{FeoC} w$$

где је w маса сувог испитиваног узорка оштећеног влакна у грамама.

Описаним претходним испитивањима разрађени су сви услови за уснајање новог поступка.

Начин рада. Потребно је располагати довољном запремином стандардног 0,1 kmol/m³ раствора калијум-ферицијанида који је истовремено приближно 0,5 моларан у односу на NaOH за целу серију одређивања оштећености целулозних влакана. У противном, баждарни дијаграм мора поново да се снима пошто је мало вероватно да ће нов раствор ферицијанида бити идентичног моларитета у односу на базу, а од концентрације ове, као што се са слике 1 види, зависи формални редокс потенцијал система ферицијанид-ферицијанид.

Снимање баждарног дијаграма изводи се тако, што се запреминама од по 25,00 cm³ алкалног раствора ферицијанида, додају произвољно различите али познате количине калијум-ферицијанида после чега се раствори разблаже водом до 100 cm³. За сваки од оваквих раствора познатог односа C_{FeiC}/C_{FeoC} сниме се баждарни дијаграм $E = \log C_{FeiC}/C_{FeoC}$.

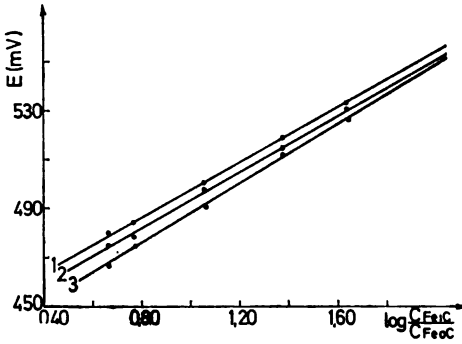
Одређивање степена оштећености целулозних влакана методом директне потенциометрије врши се тако, што се количина влакана од 100 до 600 mg (уколико је бакров број мањи, измери се већа количина) која се претходно потпуно осушена до сталне тежине, стави у ерленмајер запремине 100 cm³, прелије са 25,00 cm³ стандардног алкалног раствора ферицијанида за који важи одговарајући баждарни дијаграм и загрева тачно 15 минута на воденом купатилу које кључа. После наглог хлађења водом, влакна се процеде кроз филтер хартију скупљајући и филтрат и воду од испирања влакана у нормални балон од 100 cm³. Пошто се балон допуни водом до црте, произвољном делу тог раствора измери се формални редокс потенцијал употребом индикаторског система платинска индикаторска електрода — ЗКЕ. Уношењем података за измерену ЕМС спрега образованог између ових електрода у испитиваном раствору у баждарни дијаграм, прочита се вредност за $\log C_{FeiC}/C_{FeoC}$ а преко малочас приказаног обрасца, израчуна бакров број.

На описани начин испитани су следећи узорци целулозних влакана:

- узорак 1, вата санитарска,
- узорак 2, вата санитарска третирана 10 минута 5%-ном сумпорном киселином на температури између 308 и 318 К,
- узорак 3, памучне траке после прве развлачице,
- узорак 4, памучне траке третиране као узорак 2,
- узорак 5, памучне траке третиране 30 минута 30%-ном хлороводоничном киселином на хладно.

Резултати одређивања добијени како модификованом методом Farley-а и Nixon-а, тако и методом директне потенциометрије, упоредно су приказани у таблици I. Овде је важно истаћи и то, да се практично исти резултати методом директне потенциометрије добијају без обзира на то да ли је ферицијанидни/ферицијанидни раствор ослобођен целулозних влакана, потом закишљен сумпорном киселином или не, разуме се под условом да се располаже и одговарајућим баждарним дијаграмом.

Најзад, да би се испитао утицај пораста концентрације једне исте киселине на степен оштећености истих влакана, чиста санитарска вата третирана је током једног часа хлороводоничном киселином различитих концентрација на хладно. Резултати ових одређивања, добијени иначе једино методом директне потенциометрије, приказани су графички на слици 2.

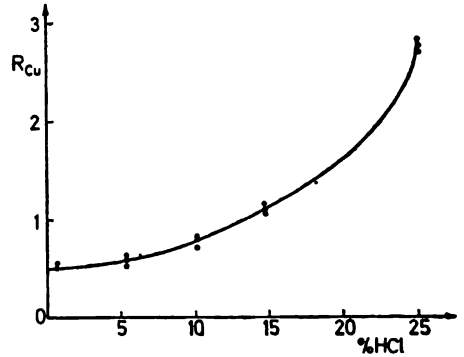


Слика 1 Figure

Баждарни дијаграм система ферицијанид/фероцијанид при различитим концентрацијама алкалија.

Calibration graph of the hexacyanoferrate (III)/(II) system at different concentrations of alkali.

Крива 1 curve: 0,03 kmol/m³ NaOH; крива 2 curve: 0,05 kmol/m³ NaOH; крива 3 curve: 0,07 kmol/m³ NaOH.



Слика 2 Figure

Крива пораста бакровог броја са порастом концентрације киселине при истом времену излагања влакана.

Curve of increase of copper number with increasing concentration of acid, for the same period of exposure of fibres.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Упоређивање резултата из таблице I показује пораст бакровог броја оштећених целулозних влакана, уколико је време излагања било дуже. Поред тога, анализе истих узорака показују нешто мањи бакров број уколико је испитивање извршено методом директне потенциометрије. Ово указује на накнадну оксидацију продуката деградације целулозе у поступку титрације раствором цери-сулфата, пошто титрациони раствор, да би реакција била довољно брза, мора да располаже осетно позивнијим редокс-потенцијалом од потенцијала оксиданса самих алдехидних група. Истовремено, ово значи да ће се увек добити нешто већи бакров број ако се степен оштећености целулозних влакана одређује титриметријским поступком по било којој методи. Најзад, практично исти резултати испитивања директном потенциометријом, без обзира на то да ли је алкални ферицијанидни/фероцијанидни раствор после уклањања влакана закишељен или није, указују на то, да позитивирање формалног редокс-потенцијала фери/феро система у киселој средини још увек није довољно за оксидацију споредних продуката киселинске деградације целулозе. Као што је малочас речено, ови продукти бивају накнадно оксидовани тек у поступку титрације далеко снажнијим оксидујућим агенсом.

Дијаграм на слици 2 потврђује већ познату чињеницу, да степен оштећења целулозних влакана расте са порастом концентрације киселине и то

нарочито нагло када се примене концентрованији раствори. Степен оштећења целулозних влакана киселом хидролизом бива утолико већи, уколико је киселина концентрованија, а време излагања њеном дејству дуже.

ТАБЛИЦА I TABLE

Бакрови бројеви памучних влакана (10 одређивања) добијени титриметријски (Т) и методом директне потенциометрије (Р)

Copper numbers of cotton fibres (10 determination each) obtained titrimetrically (T) and by direct potentiometry (P)

	У з о р а к — S a m p l e									
	1		2		3		4		5	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
Средња вредност Average value	0,37	0,37	3,03	2,70	2,62	2,38	3,35	3,12	9,90	9,35
Стандардно одступање Standard deviation of the mean	0,08	0,06	0,07	0,03	0,07	0,04	0,05	0,03	0,03	0,02

узорак — sample 1: вата — cotton wool

узорак — sample 2: вата третирана 10 мин. 5%-ном H_2SO_4 на топло — cotton wool treated 10 min. with 5% H_2SO_4 , heated

узорак — sample 3: траке из развлачице — cotton sliver from drawframe

узорак — sample 4: траке третиране као 2 — sliver treated as 2

узорак — sample 5: траке третиране 90 мин. 30%-ном HCl на хладно — sliver treated 90 min. with 30% HCl , room temp.

Може се закључити, да бакров број као мерило степена оштећења целулозних влакана, може једноставно да се одреди директним мерењем редокс-потенцијала раствора који преостаје после одвајања оштећених влакана, а у коме се сада налазе и виша и нижа јонска врста оксиданса алдехидних група.

S U M M A R Y

DIRECT POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THE CONTENT OF ALDEHYDE GROUPS IN CELLULOSE FIBRES

SVETLANA V. MILOSAVLJEVIĆ*, MOMIR S. JOVANOVIĆ** and MILAN SAK-BOSNAR**

*Institute of Textile Technology and **Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

The degree of degradation of cellulose fibres caused by hydrolysis with acids of various concentrations and for various times of exposure was determined. The liberated aldehyde groups were oxidized by potassium hexacyanoferrate(III) in a slightly alkaline solution. The redox potential of the hexacyanoferrates (III) and (II) remaining after filtration of the fibres was measured. The concentration of the formed hexacyanoferrate(II) was obtained by use of an $E - \log C_{Fe(II)}/C_{Fe(III)}$ calibration graph. This data expressed as copper numbers are a measure of degradation.

(Received 21 November 1977; revised 18 September 1978).

ЛИТЕРАТУРА

1. „*Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden für die Textilindustrie*“ (E. Merck AG, Darmstadt), Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 183
2. C. G. Schwalbe, E. Hägglung, *Cellulosechem.*, **11**, 1 (1930)
3. M. L. Wolfrom, L. W. Georges, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 282 (1937)
4. M. L. Wolfrom, J. C. Sowden, *Ibid.*, **60**, 1026 (1938)
5. E. Geiger, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 283 (1945)
6. E. Geiger, A. Wissler, *Ibid.*, **28**, 1638 (1945)
7. S. Nussenbaum, W. Z. Hassid, *Anal. Chem.*, **24**, 561 (1952)
8. V. L. Frampton, *Ibid.*, **44**, 866 (1972)
9. F. F. Farley, R. M. Hixon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 616 (1941).

ERRATA

У раду: Л. А. Миховиловић и С. Р. Вељковић, „Кинетички аспекти растварања Al_2O_3 у киселинама“, снеска 7, поткрало се неколико грешака које треба исправити:

страна	ред	стоји	треба
451	1. одоздо	$[Al^{3+}] \cdot pH = 0,3$	$[Al^{3+}] \cdot pH = 0,3$
452	1. одозго	$[Al^{3+}] \cdot pH = 2$	$[Al^{3+}] \cdot pH = 2$
452	3. одозго	$[H^+]_0$	$[H^+]_0^2$
452	12. одозго	На почетку ...	На почетне ...
452	14. одоздо	$1 / (1 - \Delta \cdot [H^+]^{1/2})$	$1 / (1 - \Delta \cdot [H^+]^{1/2})$

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités de Belgrade, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

Le Bulletin de la Société chimique Beograd publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 30,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The Bulletin de la Société chimique Beograd publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 30.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемijsког друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 30 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DELIĆ, A. DBŠPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFA NOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, Đ. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Éditeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnege, B. p. 494, 11001 Belgrade

САДРЖАЈ

<i>Љ. Лоренц, З. Максимовић, Р. Божинов, В. Павловић, И. Јурањић и М. Љ. Михаиловић</i> : Синтезе неких 3 β -ацетокси-5-хидрокси-стероида који садрже различите супституенте у положају 17*	645
<i>М. Д. Максимовић, Н. С. Благојевић и К. И. Попов</i> : Таложeње метала на чврстим стационарним вертикалним електродама у условима природне конвекције*	657
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Кинетика растварања и таложeња литијума на металним електродама у растворима литијум-перхлората у пропилен-карбонату	665
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Електрохемијско таложeње и растварање литијума у растворима литијум-бромида у пропилен-карбонату	675
<i>М. И. Чекеревац, И. Д. Дорословачки и М. В. Војновић</i> : Електрохемијске особине олова у киселим растворима перхлората	683
<i>С. М. Ристић, Ј. М. Баранац, Д. Ч. Спиридоновић и Р. П. Милинковић</i> : Кристалizacionи облици чврсте фазе флавиљумперхлората и њене особности*	693
<i>Н. Јовановић и Ж. Јовановић</i> : Промене порозне структуре катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида у реакционим условима*	703
<i>Р. Б. Поповић и К. И. Николић</i> : Апсорпциони UV-спектри тиетилперазин-дималеата	711
<i>В. Г. Антонијевић и М. Д. Маринковић</i> : Примена стабилизованог лука на електрохемијско одређивање фосфора*	717
<i>У. Б. Миоч и С. В. Рибникар</i> : Карбамати нижих алифатичних амина у недисоцирајућим растворима. II. Проводљивост, поларизација, диполни моменти и спектри нмр.*	725
<i>С. В. Милосављевић, М. С. Јовановић и М. Сак-Боснар</i> : Директно потенциометријско одређивање садржаја алдехидних група у целулозним влакнима	733

* На страном језику

CONTENTS

<i>Lj. Lorenc, Z. Maksimović, R. Božinov, V. Pavlović, I. Juranić, and M. Lj. Mihailović</i> : Syntheses of Some 3 β -Acetoxy-5-Hydroxy-Steroids Containing Different Substituents at Position 17	645
<i>M. D. Maksimović, N. S. Blagojević, and K. I. Popov</i> : Metal Deposition on Vertical Stationary Solid Electrodes at Natural Convection	657
<i>O. Ž. Pavlović and M. V. Vojnović</i> : Kinetics of Deposition and Dissolution of Lithium at Some Metal Electrodes in Solutions of Lithium Perchlorate in Propylene Carbonate*	665
<i>O. Ž. Pavlović and M. V. Vojnović</i> : Electrochemical Deposition and Dissolution of Lithium in Solutions of Lithium Bromide in Propylene Carbonate*	675
<i>M. I. Čekerevac, I. D. Doroslovački, and M. V. Vojnović</i> : Electrochemical Behaviour of Lead in Acid Perchlorate solutions*	683
<i>S. M. Ristić, J. M. Baranac, D. Č. Spiridonović, and R. P. Milinković</i> : Crystallization Forms of the Solid Phase of Flavylium Perchlorate and its Peculiarities**	693
<i>N. Jovanović and Ž. Jovanović</i> : Changes of Pore Structure in Catalysts for Low Temperature Conversion of Carbon Monoxide***	703
<i>R. B. Popović and K. I. Nikolić</i> : Ultraviolet Absorption Spectra of Thiethylperazine Dimaleate*	711
<i>V. G. Antonijević and M. D. Marinković</i> : Application of the Stabilized Arc in Spectrochemical Determination of Phosphorus	717
<i>U. B. Mioč and S. V. Ribnikar</i> : Carbamates of the Lower Aliphatic Amines in Aprotic Solvents. II. Conductance, Polarization, Dipole Moments, and Nmr. Spectra	725
<i>S. V. Milosavljević, M. S. Jovanović, and M. Sak-Bosnar</i> : Direct Potentiometric Determination of the Content of Aldehyde Groups in Cellulose Fibres*	733

* In Serbo-Croatian, ** In French, *** In German

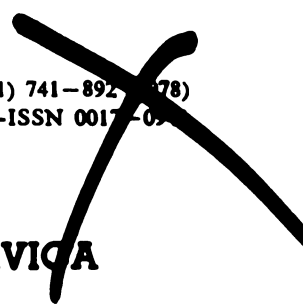
Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Phys. Sci.
QD
1
S77

Chemical Institute

GHDBAX 43 (11) 741-892 (1978)
YU-ISSN 0017-0769



DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
BEOGRAD**

КЊИГА 43 VOLUME

СВЕСКА 11 NO

PHYSICAL SCIENCE

MAR 13 1980

LIBRARY



1978

Гласник Хемичкој друштва Београд је иласило Српској хемичкој друштва и једновремено научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетској у Београду, Новом Саду и Крајевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносима Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемичког друштва Београд објављује оригиналне научне радове из области теоријске и примењене хемије на енглеском, немачком, руском, српскохрватском и француском језику. Рукописе у два примерка слати на адресу: Проф. Слободан Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд.

Цена годишње претплате на часопис за чланове Друштва износи 80,00 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 400,00 дин. Уплате се могу извршити на жиро-рачун 60803-678-5738, или у канцеларији Друштва, Карнегијева 4/III, Београд.

Уредник: СЛОБОДАН В. РИБНИКАР
Природно-математички факултет, Београд

Технички уредник: СТЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИГОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, Д. ДЕЛИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, В. МИЋОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУЛКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, М. ЂЕЛАП и В. ПЉЕПАНОВИЋ

ПРЕГЛЕД — REVUE

КОНЗИСТЕНТНО ПОЉЕ СИЛА (CFF): ПРИНЦИПИ И МОГУЋНОСТИ

СВЕТОЗАР Р. НИКЕТИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду,
б.бр. 550, 11001 Београд*

(Примљено 26. децембра 1978)

- I. Концептуалне основе конформационе анализе
- II. Концепција CFF
- III. Методологија CFF
- IV. Имплементација CFF
- V. Примена CFF

I. КОНЦЕПТУАЛНЕ ОСНОВЕ КОНФОРМАЦИОНЕ АНАЛИЗЕ

Једно од основних стремљења у савременој хемији садржано је у квантитативним покушајима да се предвиде структура, енергија и остале особине молекула с циљем да се то сазнање примени на расветљавање односа између конформације молекулских система и њихове хемијске односно биолошке функције. При томе се молекул најчешће посматра као скуп нерелативистичких честица (језгара и електрона) који представљају центре наелектрисања између којих владају електростатичке (кулоновске) силе.

A. Квантно-механички увод

Мада формулисан на крајње упрошћен начин, овај модел молекула постаје практично предочљив тек када се нађе приближно решење једне мултидимензионалне диференцијалне једначине, тзв. временски независне молекулске Schrödinger-ове једначине:

$$\hat{H}_T(\mathbf{x}, \mathbf{R})\Psi_T(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E\Psi_T(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

у којој укупан хамилтонијан, $\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ (који се састоји од оператора кинетичке енергије електрона \hat{T}_e , и језгара \hat{T}_N , и укупне потенцијалне енергије $\hat{V}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$), и таласна функција Ψ_T , која задовољава одређене симетријске услове, зависе, као што је показано, од просторних и спинских координата електрона \mathbf{x} , и језгара \mathbf{R} .

Један од првих и свакако најважнијих корака учињених да се овакав модел молекула усклади са „класичним“ хемијским моделом потиче од Born-а и Oppenheimer-а¹ који су показали да једначину (1) у доброј апроксимацији

задовољава решење у којем се таласна функција може представити на следећи начин:

$$\Psi_T(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \Phi_e(\mathbf{x}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2)$$

дакле, у облику производа електронске таласне функције Φ_e , која описује електронска стања у статичком пољу атомских језгара, и нуклеарне таласне функције χ , која описује кретање језгара у потенцијалном пољу електро-статичких сила. Ова факторизација има оправдања ако се замисли да, услед велике разлике у маси између електрона и језгара, електрони могу скоро тренутно да ускладе своје кретање у односу на сваку промену у положају атомских језгара.

На основу Born-Oppenheimer-ове теореме, чије се извођење може наћи у уџбеницима квантне теорије², лако се може показати да електронска таласна функција представља сопствену функцију електронске Schrödinger-ове једначине:

$$\hat{H}_e\Phi_e(\mathbf{x}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \quad (3)$$

где је $\hat{H}_e = H_T - \hat{T}_N = \hat{T}_e + \hat{V}(\mathbf{x}; \mathbf{R})$, а нуклеарна таласна функција одговарајуће нуклеарне Schrödinger-ове једначине:

$$\{\hat{T}_N + E_e(\mathbf{R})\}\chi(\mathbf{R}) = E_N\chi(\mathbf{R}) \quad (4)$$

која описује вибрациона, ротациона и транслациона кретања молекула. Из једначине (4), која изражава Born-Oppenheimer-ову теорему у најједноставнијем облику* види се да сопствене вредности електронске таласне једначине играју улогу потенцијалне енергије у нуклеарној таласној једначини. Обележавањем електронске таласне функције у једначинама (2) и (3) са $\Phi_e(\mathbf{x}; \mathbf{R})$ наглашава се експлицитна зависност од просторно-спинских координата електрона \mathbf{x} , и имплицитна зависност од координата језгара \mathbf{R} , што значи да сваком скупу координата атомских језгара \mathbf{R} , одговара одређена вредност за потенцијалну енергију $E_e(\mathbf{R})$. Ова параметарска зависност потенцијалне енергије од распореда атомских језгара у простору може се представити $3N-6$ димензионалном (или, у случају линеарног молекула, $3N-5$ димензионалном) хипер-површином у $3N-5$ (односно $3N-4$) димензионалном простору координата N атомских језгара — тако да сваки тренутни просторни распоред атомских језгара одговара једној тачки на овој површини која се назива површина потенцијалне енергије (у даљем тексту ППЕ). Појам ППЕ је изузетно важан у савременој хемијској теорији и омогућава рационализацију многих проблема у вези са структуром и реактивношћу хемијских система.

В. Конформација и конфигурација

Мада је сваки покушај да се дефинишу конфигурација и конформација ван контекста историјског развоја ових појмова унапред осуђена на неуспех⁴, управо овако дефинисана концепција молекуларске ППЕ пружа могућност за једну свеобухватну али и оперативну дефиницију конформације молекула

* У вишем степену апроксимације, тзв. адијабатској апроксимацији³ оператор у једначини (4) садржи и дијагоналне матричне елементе типа $\langle \Phi_e | \hat{T}_N | \Phi_e \rangle$, али ова корекција једва да износи $1/2000$ вредности за E_e .

— као потпуног тродимензионалног описа структуре молекула у виду података о просторном распореду свих атомских језгара. Овако дефинисана конформација може се представити једном тачком на ППЕ чији је положај одређен са $3N - 6$ (или $3N - 5$) координата, као што је малочас поменуто. Ако се за $3N - 6$ координата изаберу геометријски дескриптори као што су међуатомска растојања („дужине веза“) и валенциони углови (ово су тзв. унутрашње координате познате из теорије молекулских вибрација)⁵ и нпр. торзиони углови, могуће је представити конформацију N -атомног молекула независно од његовог апсолутног положаја и оријентације у простору. Овакав избор координата се најчешће среће у пракси јер омогућава да се на непосредан начин створи ментална слика о облику молекула. Избор унутрашњих координата није јединствен: у принципу је могућ и за извесна теоријска разматрања се користи избор било којих других $3N - 6$ координата које представљају линеарну комбинацију поменутих унутрашњих координата. Поред $3N - 6$ независних координата често се примењују и Декартове координате о чијем ће предностима при проучавању молекулских конформација бити више речи касније.

Дефиниција конформације као тачке на ППЕ подразумева постојање бесконачно великог броја конформација за сваки молекул. Срећом, с хемијске тачке гледишта, значајне су само оне конформације које одговарају екстремним тачкама на ППЕ, а тај услов испуњавају тачке у којима је нагиб ППЕ (први парцијални изводи потенцијалне енергије у односу на координате) у свим правцима једнак нули. Ове екстремне тачке су:

(1) минимуми, који представљају стабилне, равнотежне конформације и који испуњавају услов да је закривљеност ППЕ (други парцијални изводи потенцијалне енергије у односу на координате) у свим правцима већа од нуле.

(2) превојне тачке, које одговарају конформационим прелазним стањима и дефинишу баријеру која одваја две суседне стабилне конформације, у којима је, за разлику од минимума, једна од $3N - 6$ основних закривљености* мања од нуле.

Претворљивост једног конформера у други има аналогију у путању на ППЕ која овај процес прецизно описује у топографском смислу. Међутим, промена конфигурације, која по дефиницији подразумева раскидање и поновно формирање одређене хемијске везе, не може се приказати непрекидном путањом на молекулској ППЕ (тј. на ППЕ која одговара дискретном молекулу у свом основном електронском стању). Ово може да послужи као основ за покушај дефиниције разлике између конформације и конфигурације (мада поново без успеха јер би се вероватно утврдило да рацемизација механизмом тригоналног уврта (trigonal twist)⁶ представља конформациону промену иако проузрокује промену апсолутне конфигурације).

Традиционалне дефиниције конформација⁷ углавном истичу промену једног типа унутрашње координате — најчешће торзионог угла око σ -везе — што би одговарало драстичном смањењу димензионалности конформационог простора који се разматра. Ово има за последицу појаву максимума на ППЕ (у торзионом под-простору) који одговарају конформационим прелазним стањима (превојним тачкама на ППЕ у комплетном простору Декартових координата) као што се види на добро познатим дијаграмима који представ-

* Ако матрицу других парцијалних извода потенцијалне енергије у превојној тачки на ППЕ трансформишемо у ортогонални координатни систем тада ће један од дијагоналних елемената ове матрице бити мањи од нуле, а сви остали већи од нуле.

љају енергетске профиле за ротамере етана или других мањих засићених угљоводоника⁸, где је конформациони простор сведен на једну димензију или на Ramachandran-овим конформационим мапама⁹ које представљају енергетске површине регуларних полипептида где је конформациони простор приказан са две координате: пептидним угловима ϕ и ψ .

Иако потпуно заснована на Born-Oppenheimer-овој апроксимацији, концепција ППЕ може се задржати и у случајевима када Born-Oppenheimer-ова теорема престаје да важи¹⁰ (нпр. када се потенцијална енергија нагло мења с променом координата атомских језгара или када су у питању дегенерисана основна електронска стања: Jahn-Teller-Renner-ови ефекти) при чему се може говорити о ефективној ППЕ и њеним карактеристикама на начин како је горе описано за Born-Oppenheimer-ове површине. Друго важно проширење применљивости концепције о ППЕ односи се на разматрање система од два или више молекула (при проучавању међумолекулских интеракција или хемијских реакција). Овде се цео систем може третирати као супер-молекул¹¹ са својом ефективном ППЕ.

У светлу поменутих дефиниција, домен конформационе анализе би се могао свести на проучавање молекулске ППЕ, које обухвата идентификацију и одређивање енергетских односа између конформера, проучавање њихове геометрије, одређивање популације конформера у равнотежи и налажење путања претварања једног у други, дакле, свих оних особина молекула чије се тумачење може рационализовати помоћу молекулске ППЕ.

С. Методе проучавања ППЕ

Ако изузмемо многобројне експерименталне методе које најчешће дају фрагментарне податке о ППЕ, постоје два основна теоријска приступа конформационој анализи. С једне стране то су *ab initio* методе у разним облицима апроксимација, а с друге, тзв. емпиријске методе.

Ab initio израчунавање¹² односи се на решавање Schrödinger-ове једначине (3) с потпуним хамилтонијаном без примене емпиријских параметара, и ради се за један фиксни распоред атомских језгара у простору (једну конформацију, тј. тачку на ППЕ). Да се нађе конформација која одговара минимуму на ППЕ потребно је поновити цео поступак за различите тачке на ППЕ и неком врстом интерполације одредити минимум. С обзиром на позамашне рачунарске захтеве самог *ab initio* поступка, овај начин налажења равнотежних конформација, мада теоријски најбоље заснован, практично још увек представља нерутински подухват. Сматра се¹³ да је Hartree-Fock-ова SCF апроксимација довољна за испитивање равнотежних конформација, док је за проучавање конформационих прелазних стања (превојних тачака) потребно побољшати поступак увођењем методе интеракције конфигурација (CI). Детаљнији преглед примене *ab initio* метода у проучавању ППЕ недавно је објављен¹⁴.

Емпиријске методе имају за циљ да апроксимирају Born-Oppenheimer-ову површину помоћу аналитичких функција које укупну потенцијалну енергију представљају као суму доприноса приписаних различитим појединачним међуатомским интеракцијама у молекулу. Аналитички облик ППЕ омогућава, с једне стране, врло ефикасно истраживање екстремних тачака и закривљености ППЕ у њиховој околини, а с друге стране, пружа могу-

ћност да се квантификују интуитивни хемијски појмови везани за модел молекула.

Поред Born-Orpenheimer-ове теореме, којој је због посебног значаја посвећено више простора, квантна механика пружа концептуалне основе емпиријском приступу конформационој анализи и у виду:

(1) могућности да се електронска густина у молекулу представи помоћу локализованих под-структура мање или више независних од околине: наиме, линеарном трансформацијом SCF молекулских орбитала увек се може добити еквивалентан скуп ортогоналних орбитала које су локализоване у односу на хемијске везе¹⁵.

(2) могућности да се на овакве локализоване под-структуре примени електростатичка Hellmann-Feynman-ова теорема¹⁶ и да се дефинише тзв. поље сила у којем се налазе дата атомска језгра, а самим тим и равнотежни положај атомских језгара која чине дату под-структуру.

Први резултати* примене емпиријских метода јављају се 40-тих година у пионирским радовима Westheimer-a¹⁹ који је на овај начин објаснио брзине рацемизације супституисаних дифенила. За даљи развој значајни су радови Hendrickson-a²⁰ који је за анализу конформација алицикличних прстенова по први пут применио електронски рачунар, и Wiberg-a²¹ који је објавио први генерализовани рачунарски програм за изналажење минимума на ППЕ. Идеје изнете у Wiberg-овом програму послужиле су као основ за већину садашњих рачунарских програма за конформациону анализу. У више истраживачких лабораторија у свету данас су у употреби велики рачунарски системи, као на пример: програмски пакет QCFF/PI+MCA Warshel-a и сарадника,²² Hopfinger-ов²³ CAMSEQ процесор, Boyd-ов²⁴ програм UTAH5, Allinger-ови²⁵ MMI и MMPI програми и Busing-ов²⁶ WMIN програм.

II. КОНЦЕПЦИЈА CFF

Тема овог рада је један емпиријски приступ истраживању молекулске ППЕ који се, као што је у наслову најављено, назива *конзистентно поље сила* (у даљем тексту: CFF, од енглеског назива *Consistent Force Field*). Као и свака друга емпиријска метода, CFF се заснива на апроксимацији молекулске потенцијалне енергије помоћу непрекидне аналитичке функције.

A. Емпиријске потенцијалне функције

Ма колико на први поглед безнадежно изгледао сваки покушај да се пронађе аналитички израз функције о којој се готово ништа не зна, искуство је показало да није немогуће саставити функцију која би на задовољавајући начин апроксимирала Born-Orpenheimer-ову површину. Избор аналитичких функција потенцијалне енергије и њихова параметризација представља основну етапу у примени емпиријских метода. Захваљујући концепцијама из квантне теорије поменутих у претходном одељку (принципу локализованих под-

* Мало је познато, нарочито међу органским хемичарима, да је J.-P. Mathieu¹⁷ први применио конформациони рачун при проучавању стереоселективности дијастереоизомера *cis*-[Co(d-pn)₂X₂] комплекса, о чему ће бити више речи на другом месту¹⁸.

-структура електронске густине и електростатичкој Hellmann-Feynman-овој теореме) функционална зависност потенцијалне енергије од деформација ковалентних веза и валенционих углова, торзионих углова и тзв. невезивних растојања (1—4 и виших) може се разматрати појединачно за сваку поменућу интеракцију — тако да укупна потенцијална енергија представља суму појединачних доприноса:

$$V_T(\mathbf{s}) = \sum_i V_b(b_i) + \sum_i V_\theta(\Theta_i) + \sum_{ij} V_{b\theta}(b_i, \Theta_j) + \sum_i V_\Phi(\Phi_i) + \sum_{ij} V_{nb}(r_{ij}) \quad (5)$$

где је

$$\mathbf{s} = \mathbf{b} \cup \vec{\Theta} \cup \vec{\Phi} \cup \mathbf{r} \quad (5a)$$

простор унутрашњих координата: ковалентних веза \mathbf{b} , валенционих углова $\vec{\Theta}$, торзионих углова $\vec{\Phi}$ и невезивних растојања \mathbf{r}_{nb} . У CFF приступу, као што ће се видети касније, укупна потенцијална енергија се разматра у простору Декартових координата \mathbf{r} :

$$V_T\{\mathbf{s}(\mathbf{r})\} = V_T\{\mathbf{b}(\mathbf{r}), \vec{\Theta}(\mathbf{r}), \vec{\Phi}(\mathbf{r}), \mathbf{r}_{nb}(\mathbf{r})\} \quad (5b)$$

Мада у литератури^{27,28} постоји велики број примера за емпиријске потенцијалне функције које се јављају у једначини (5), тежи се²⁹ избору најједноставнијих израза са што мањим бројем емпиријских параметара све док се не утврди да је неки сложенији облик бољи и погоднији.

Следећи пример показује облике потенцијалних функција који су скоро универзално прихваћени у савременим емпиријским поступцима (укључујући и CFF).

Истезање веза и савијање валенционих углова. Прва три члана у једначини (5) приказују допринос потенцијалној енергији од промена дужина веза и валенционих углова. Ови доприноси представљају веома дубоке јаме на ППЕ па се, за мања одступања Θ и Φ координата од својих равнотежних, вредности, могу описати једноставним хармонским функцијама:

$$V(\mathbf{b}, \vec{\Theta}) = \frac{1}{2} \sum K_b (b - b_0)^2 + \frac{1}{2} \sum K_\theta (\Theta - \Theta_0)^2 + \text{виши чланови.} \quad (6)$$

Алтернативно, истезање ковалентне везе може се представити Morse-овом потенцијалном функцијом³⁰:

$$D\{[e^{-\alpha(b-b_0)} - 1]^2 - 1\} \quad (6a)$$

(D = енергија дисоцијације; α = параметар који се бира тако да други извод Morse-ове функције даје константу истезања) која води рачуна о нехармоничности потенцијала и чињеници да до дисоцијације долази при коначним вредностима енергије. За већа одступања валенционих углова од равнотежних вредности, поред квадратног могу се применити и линеарни и/или кубни члан експанзије. Билинеарни унакрсни чланови типа $\sum \sum F_{p_i, p_j} (p_i - p_i^0) (p_j - p_j^0)$ где p_i и p_j представљају унутрашње координате из \mathbf{b} , $\vec{\Theta}$, и $\vec{\Phi}$ скупа, могу у извесним случајевима³¹ да побољшају апроксимацију молекулске ППЕ у под-простору поменутих унутрашњих координата.

Торзиони потенцијал. Уобичајено је да се четврти члан у једначини (5), који приказује тзв. торзиони допринос, представља водећим члановима Fourier-ове експанзије:

$$V(\Phi_i) = \frac{1}{2} \sum_i K_{\Phi}^n (1 - \cos n \Phi_i) \quad (7)$$

(где је n = мултиплицитет баријере) мада су у новије време³⁰ изражене сумње у оправданост постојања торзионог доприноса као посебног члана у једначини (5). Наиме, док се за везе с веома високим ротационим баријерама (нпр. C-C) може говорити о торзији као особини хемијске везе, отежана ротација око σ -везе, која је експериментално врло добро проучена^{8, 32}, не представља особину везе већ је у највећој мери последица интеракција између електронских таласних функција терминалних атома (1 и 4) и веза (1-2 и 3-4) и према томе може да се у једном добро параметризованом пољу сила налази имплицитно укључена у параметре везивних, угловних и невезивних потенцијалних функција. За поступак за π -везама такође постоје различити предлози као што је укључивање у једначину (7) виших косинусних чланова³³ или примена квадратне функције $\frac{1}{2} K_{\Phi} (\Phi - \Phi_0)^2$ која, разуме се, важи за мала одступања од равнотежне геометрије²⁸.

Невезивне интеракције. Последњи и најважнији члан у једначини (5) приказује допринос укупној потенцијалној енергији од невезивних (1-4 и виших) интеракција. Ове интеракције су у основи електростатичке и подлежу квантним законима. Њихов функционални облик представља резултату две врсте сила:

(1) на малим растојањима, услед преклапања електронских таласних функција, делују одбојне силе, V_{odb} , које опадају експоненцијално с повећањем међуатомског растојања:

$$V_{odb}(r_{ij}) = P(r_{ij}) \exp(-Br_{ij}). \quad (8)$$

У пракси се уместо споро варирајућег полинома $P(r_{ij})$ употребљава константа или се цео израз замењује инверсним експонентним чланом C_n/r_{ij}^n .

(2) на великим растојањима делују привлачне силе, V_{prt} , између тренутно индукованих дипола. Примена теорије пертурбације другог реда довела је London-а³⁴ до следећег израза за ове силе:

$$V_{prt}(r) = -r^{-6} (3/2m^2)(\hbar e)^4 \sum \frac{f_{1z} f_{2z}}{(E_{10} - E_{1z})(E_{20} - E_{2z})(E_{10} + E_{20} - E_{1z} - E_{2z})} + \ddagger \text{ виши чланови.} \quad (9)$$

Сума по ексцитованим стањима у водећем члану (у којој је E_{kl} = енергија l -тог електронског стања k -тог атома, а f_{kl} = одговарајућа јачина диполног осцилатора) може се довести у везу с атомским поларизабилностима³⁵ мада се најчешће овај коефицијенат добија подешавањем потенцијала према експерименталним подацима. Виши чланови у једначини (9) односе се на диполом индуковане квадруполне и више интеракције.

Емпиријске потенцијалне функције које задовољавају поменуте услове су модификовани Lennard-Jones-ов потенцијал:

$$V(r_{ij}) = \epsilon \left(\frac{n}{6} - 1 \right)^{-1} \left[\left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{n}{6} \right) \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{Dr_{ij}}, \quad (10)$$

или модификовани Buckingham-ов потенцијал:

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \right) \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r_{ij}}{r^*} \right) \right] - \left(\frac{r^*}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{q_i q_j}{Dr_{ij}} \quad (11)$$

који су овде изражени преко равнотежног растојања r^* и одговарајућег минимума енергије ϵ^* .

Елекџросџаиџичке инџеракџије. Једначине (10) и (11) садрже као додатни члан и кулоновски потенцијал који потиче од интеракџије перманентних расподела набоја у апроксимацији центара наелектрисања на одговарајућем пару атома. Електростатички потенцијал се може развити у ред мултиполних интеракџија мада за то у већини случајева нема потребе. Исто тако, при скоро свим емпиријским израчунавањима занемарују се ефекти другог реда (индукционе силе).

V. Параметризаџија џипотенџијалних функција

Једначина (5) и потенцијалне функције (6), (7) и (10) или (11) заједно са скуповима параметара (K_b , b_0 , K_θ , Θ_0 , K_ϕ , ϵ , r^* , n , α) дефинишу тзв. поље сила. Очигледно је да применљивост једног поља сила за одређивање стабилних, равнотежних конформација и разлика у енергији између конформера првенствено зависи од избора параметара, а то је управо и најосетљивија тачка конвенционалних метода конформационе анализе.

Неки од извора података који се користе за параметризаџију потенцијалних функција су: вибрациони спектри (за параметре K_b , K_θ , и K_ϕ), резултати дифракџије X-зрака, неутрона или електрона, и микроталасна спектроскопија (за параметре b_0 и Θ_0), термодинамичке функције, NMR и ESR спектри, диполни моменти, и неутронско расипање (за параметар K_ϕ).³² Параметри у Lennard-Jones-овом или Buckingham-овом потенцијалу могу се извести³⁶ подешавањем у односу на експерименталне податке: о равнотежним особинама кристала (енталпија сублимације, контактна растојања, константе еластичности решетке, спектри дисперсије фонона, радијациона оштећења, итд.), затим из еластичног молекуларног расејавања, из виријалних коефицијената гасова и транспортних особина гасова (вискозитет, дифузија, термална проводљивост), и других мерљивих величина. Парџијални набоји центара наелектрисања могу се одредити помоћу МО израчунавања било Mullikan-овом популационом анализом електронске расподеле³⁷ или семи-емпиријском методом Del Re-a³⁸.

* Строго говорећи, примена Lennard-Jones-овог или Buckingham-овог потенцијала (који су изведени на основу модела интермолекуларних интеракџија између приближно сферних неполарних молекула) на интрамолекуларне интеракџије подразумева низ апроксимација од којих су најважније: адитивност V_{odb} и V_{prt} ефеката, адитивност одбојних интеракџија, и занемарење анизотропије. Ова упрошћења се у приличној мери компензују при сумирању по паровима услед ефеката усредњавања.

Следећа фаза конвенционалних емпиријских поступака састоји се у изналажењу минимума и разлика у енергији између конформера на ППЕ представљеној једначином (5) која је параметризована у односу на класу молекула којој припада испитивани систем.

Међутим, из свега изложеног се види да је параметризација поља сила (а у извесном смислу и сам избор потенцијалних функција) неминовно еклектична, што доводи у сумњу усаглашеност употребе различитих потенцијалних функција на начин како је то приказано у једначини (5). Поред тога, велики број параметара који дефинишу једно поље сила не може се једнозначно одредити само на основу могућности репродукције структурних и термодинамичких података, што има за последицу да две или више различитих параметризација могу дати подједнако добре резултате.

C. Принципи примене CFF

Метода CFF^{28, 39} је произишла из настојања да се систематски отклоне слабости конвенционалних емпиријских метода. Као и остале емпиријске методе, CFF се заснива на примени аналитичког израза (5) као апроксимације молекулске ППЕ, али за разлику од осталих емпиријских метода, CFF овај модел генерализује у два нова основна правца:

(1) CFF полази од тога да се *исте* потенцијалне функције из којих се састоји једначина (5) могу применити на све молекуле који садрже структурне фрагменте на које се односе дате потенцијалне функције. Другим речима, истим пољем сила могу се представити Born-Orpenheimer-ове површине различитих молекула.

(2) Аналитички облик Born-Orpenheimer-ове површине може послужити за проучавање разноврсних и многих мерљивих особина испитиваних молекула, а не само структуре и енергије равнотежних конформација.

Примена CFF методе, према томе, подразумева истовремено испитивање већег скупа молекула помоћу истих потенцијалних функција, које резултује у извођењу различитих статичких и динамичких особина молекула датог скупа, при чему се под статичким особинама углавном подразумевају геометрија и симетрија конформера и разлике у енергијама између конформера, а под динамичким особинама молекулске вибрације, разлике у слободним енталпијама, механизми претварања једног конформера у други, и сл.

Овако широко постављен циљ CFF приступа могуће је остварити једино ако се располаже са пољем сила које је у стању да репродукује многобројне и разноврсне особине проучаваних молекула. Поље сила које испуњава те захтеве добија се у CFF поступку систематским аутоматским побољшањем параметара потенцијалних функција у односу на све расположиве експерименталне податке о датој фамилији молекула.

Види се да крајњи резултат CFF поступка не мора бити „решење“ структуре молекула, већ једно поље сила усклађено с великим бројем разнородних експерименталних података за велики број молекула — такозвано *конзистентно поље сила* (по којем је и сама метода добила назив) помоћу којег се затим могу проучавати жељене статичке и динамичке особине неког молекула.

Концептуални алгоритам CFF поступка може се сажети на следећи начин²⁸:

(1) Избор највећег могућег скупа разноврсних експерименталних података за већи број молекула из фамилије која се проучава (нпр. карбоциклична једињења, хетероциклична једињења, Werner-овски комплекси, угљени хидрати, итд.).

(2) Избор најмањег могућег скупа емпиријских потенцијалних функција са одговарајућим параметрима за који се претпоставља да може да послужи за извођење свих мерљивих особина изабраног скупа молекула (за које постоје експериментални подаци). Пример за овакав скуп су једначине (6), (7) и (10) или (11).

(3) Побољшавање (оптимизација) параметара у потенцијалним функцијама узимајући као критеријум постизање најбољег могућег *укујног* слагања свих изведених мерљивих особина у односу на одговарајуће експерименталне вредности. На овај начин се добија конзистентно поље сила.

И најзад, ако се пажљивом анализом резултата оптимизације утврди да је потребно, могу се модификовати и аналитички облици емпиријских потенцијалних функција, што представља коначни корак ка добијању оптимално конзистентног поља сила.

III. МЕТОДОЛОГИЈА CFF

Као већина теоријских модела, CFF се у најширем смислу може посматрати као метода нумеричке симулације и као таква састоји се од низа математичких алгоритама. У основи CFF поступка налази се једначина (5) и одговарајуће емпиријске потенцијалне функције, помоћу којих се за дату конформацију рачуна укупна потенцијална енергија V_T представљањем конформације помоћу вектора Декартових координата \mathbf{r} , трансформацијом Декартових у унутрашње координате \mathbf{s} [подсетити се једначина (5a) и (5b)], и применом елементарних функција (6), (7), и (10) или (11). Декартовском репрезентацијом молекулске конформације у огромној мери се олакшава рачунарски поступак и избегавају потешкоће око дефинисања геометријских услова затварања прстенова, сувишних унутрашњих координата, и генерализације CFF поступка на сложеније системе (молекулске кристале, на пример). Трансформација из \mathbf{r} простора у \mathbf{s} простор омогућена је у сваком тренутку захваљујући стандардним рачунарским потпрограмима.

A. Taylor-ова експанзија IIIЕ

За CFF поступак су најважније оне мерљиве особине које се непосредно могу извести из аналитичког израза за ППЕ. Које су то величине?

Када се V_T развије у Таулог-ов ред око равнотежне конформације \mathbf{r}_0 у односу на све Декартове координате, добија се израз:

$$V_T(\mathbf{r}) = V_T(\mathbf{r}_0) + \mathbf{g}(\mathbf{r}_0)\delta\mathbf{r} + \frac{1}{2}\delta\mathbf{r}^T \mathbf{F}\delta\mathbf{r} + \text{виши чланови}, \quad (12)$$

где је $\delta\mathbf{r}^T$ = транспоновани вектор инкремената $\delta\mathbf{r}$, $\mathbf{g}(\mathbf{r}_0)$ = градијент вектор функције V_T , а \mathbf{F} = матрица других извода V_T у односу на компоненте \mathbf{r} узете при \mathbf{r}_0 , позната под именом хесијанска матрица.

Први члан Taylor-ове експанзије даје вредност за укупну потенцијалну енергију равнотежне конформације. Мада апсолутна нумеричка вредност овог члана зависи од параметризације поља сила и не мора да има неки физички смисао, разлика у овој величини између два конформера може се довести у везу са експериментално одредљивим термодинамичким величинама.

У стању равнотеже други члан је идентично једнак нули што проистиче из дефиниције минимума на ППЕ.

Трећи члан представља закривљеност ППЕ у области минимума и дефинише хармонијске фреквенције нормалних вибрација атома око својих равнотежних положаја.

Виши чланови представљају корекције нехармоничности вибрационих фреквенција³⁰ и обично се занемарују чиме се израз за ППЕ своди на квадратну функцију. Ова апроксимација је оправдана када се разматрају области на ППЕ блиске минимумима у којима се ППЕ понаша као квадратно-конвергирајућа функција. Примена Taylor-ове експанзије захтева израчунавање првих и других парцијалних извода V_T у односу на Декартове координате. У CFF програмима ови се изводи за све типове интеракција рачунају помоћу аналитичких формула изведених на основу верижних правила:

$$\left(\frac{\partial r_i}{\partial V}\right) - \sum \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right) \left(\frac{\partial s}{\partial r_i}\right) \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j}\right) - \sum \left(\frac{\partial^2 V}{\partial s^2}\right) \left(\frac{\partial s}{\partial r_i}\right) \left(\frac{\partial s}{\partial r_j}\right) + \sum \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right) \left(\frac{\partial^2 s}{\partial r_i \partial r_j}\right) \tag{14}$$

тј. преко парцијалних извода енергије у односу на унутрашње координате [који се добијају диференцирањем једначина (6), (7), и (10) или (11)], и парцијалних извода унутрашњих координата у односу на Декартове координате. Примера ради, у случају међуатомског растојања b_{ij} , парцијални изводи који се јављају у десним странама једначина (13) и (14) имају следећи облик⁴⁰:

$$\left. \begin{aligned} V(b) &= \frac{1}{2} K_b (b - b_0)^2 \\ \left(\frac{\partial V}{\partial b}\right) &= K_b (b - b_0) \\ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}\right) &= K_b \end{aligned} \right\} \tag{15}$$

$$\left(\frac{\partial b}{\partial r_i}\right) = \pm \frac{(r_i^x - r_j^x)}{b} \quad x = 1, 2, 3 \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial^2 b}{\partial r_i \partial r_j}\right) = \begin{cases} (1/b) \{1 - [(r_i^x - r_j^x)/b]^2\} \\ (r_i^x - r_j^x) (r_i^y - r_j^y) / b^3 \end{cases} \tag{17}$$

За валенционе и торзионе углове примењују се аналогни али сложенији изрази чије је извођење једноставно али приметно⁴⁰.

Да се промени функционални облик за неку од интеракција потребно је само заменити у тексту програма наредбе које дефинишу облик функције

и њене изводе у односу на одговарајућу унутрашњу координату [као што су једначине (15) у горњем примеру].

В. Минимизација укупне потенцијалне енергије

Проблем налажења стабилне, равнотежне конформације своди се на проблем налажења минимума на молекулској ППЕ. Овај задатак је веома добро познат у нумеричкој анализи као минимизација мултиваријабилне функције без ограничења (за литературу видети радове цитиране у поглављу 5 референце 40). Захваљујући развоју и примени електронских рачунара, методе минимизације су значајно усавршене у новије време, што се посредно одразило и кроз примену у различитим научним дисциплинама међу којима и у конформационој анализи, где је за последњих десетак година испитана и описана примена преко 15 разних минимизационих алгоритама (од којих су неки непосредно преузети из оригиналних радова математичара). Преглед примене метода минимизације у конформационој анализи дат је у поглављу 5 референце 40.

Доступност аналитички израчунатих првих и других парцијалних извода ППЕ, с једне стране, и доступност веома добрих минимизационих алгоритама који се заснивају на изводима функција, с друге стране, условила је избор⁴⁰ три градијентне минимизационе методе у CFF програмима*: методу највећег нагиба (најстрмијег спуста), Davidon-Fletcher-Powell-ову (DFP) методу, и модификовану Newton-ову методу. Све поменуте методе и њихове особине детаљно су описане у математичкој литератури⁴¹. Алгоритам за њихову примену у CFF програмима може се извести на следећи начин⁴⁰.

Диференцирањем Taylor-ове експанзије по $\delta \mathbf{r}$ и изједначавањем с нулом:

$$\frac{\partial}{\partial \delta \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) = \mathbf{g}(\mathbf{r}_0) + \mathbf{F} \delta \mathbf{r} = 0 \quad (18)$$

добија се систем линеарних једначина, чије решење даје инкремент $\delta \mathbf{r}$:

$$\delta \mathbf{r} = -(\mathbf{F})^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{r}_0) \quad (19)$$

С обзиром да ППЕ у општем случају није стриктно конвексна квадратна функција, минимум се одређује итеративним поступком:

$$\delta \mathbf{r}^i = \mathbf{H}^i \mathbf{g}(\mathbf{r}^i) \quad (20a)$$

$$\mathbf{r}^{i+1} = \mathbf{r}^i - \lambda^i \delta \mathbf{r}^i \quad (20b)$$

где је i = итерациони индекс, а λ^i = корак чија се величина одређује једно-димензионалном минимизацијом:

$$\frac{d}{d\lambda^i} V(\mathbf{r}^i - \lambda^i \delta \mathbf{r}^i) = 0. \quad (21)$$

Матрица \mathbf{H} у итеративном поступку дефинише градијентни алгоритам. У методи највећег нагиба \mathbf{H} је јединична матрица која се не мења у току мини-

* Овај приказ се односи на ауторову имплементацију CFF програма (види Одељак IV).

мизације; у модификованој Newton-овој методи \mathbf{H} је инверзна матрица матрице \mathbf{F} ; а у DFP методи \mathbf{H} је само у првој итерацији јединична матрица а у току минимизације обнавља се према некој од већег броја познатих рекурсионих формула⁴². У CFF имплементацији примењује се:

$$\mathbf{H}^{(i+1)} = \mathbf{H}^{(i)} + \frac{(\Delta \delta \mathbf{r})(\Delta \delta \mathbf{r})^T}{(\Delta \delta \mathbf{r})^T (\Delta \mathbf{g})} - \frac{(\mathbf{H}^{(i)} \Delta \mathbf{g})(\Delta \mathbf{g} \mathbf{H}^{(i)})^T}{(\Delta \mathbf{g})^T \mathbf{H}^{(i)} (\Delta \mathbf{g})} \quad (22)$$

При конвергенцији формула (22) доводи до $(\mathbf{F})^{-1}$ матрице. Један важан детаљ у примени Newton-ове методе представља инверзија матрице \mathbf{F} која је шестоструко сингуларна јер је $V(r)$ по дефиницији инваријантна у односу на translације и ротације молекула у координатном систему. У CFF програмима⁴⁰ матрица \mathbf{F} се у свакој итерацији факторизује по Cholesky-јевој методи⁴³ у $\mathbf{LD\tilde{L}}$ (доњу триангуларну, дијагоналну и горњу триангуларну матрицу):

$$\mathbf{LD\tilde{L}} = \mathbf{H} + \mathbf{E}, \quad (23)$$

а правац минимизације се добија решавањем система једначина⁴³:

$$\tilde{\mathbf{L}} \delta \mathbf{r} = \mathbf{e}_j \quad (24)$$

где је \mathbf{E} —дијагонална матрица која модификује сингуларну хесијанску матрицу у j -тој врсти, а $\mathbf{e}_j = j$ -та колона матрице \mathbf{H} .

Избор градијентне методе зависи од случаја који се разматра и условљен је особинама конвергенције самих минимизационих метода. Када је почетна конформација веома удаљена од минимума, најефикаснија је метода највећег нагиба која брзо доводи конформацију у област локалног минимума на ППЕ (али веома споро конвергира) после чега се минимизација наставља брзо конвергирајућом модификованом Newton-овом методом. Искуство аутора овог написа показује да је у великом броју случајева (молекули од 40—60 атома) комбинација од 20—50 итерација методом највећег нагиба и 5—8 итерација Newton-овом методом ефикасна и економична, а да је DFP метода (која почиње као метода највећег нагиба а завршава као квази-Newton-ова метода) по правилу спорија у свим фазама, мада у ретким случајевима⁴⁴ може да се покаже супериорнијом.

C. Вибрационе фреквенције и термодинамичке функције

За конформацију која одговара минимуму на ППЕ, CFF програм располаже са матрицом других парцијалних извода укупне енергије у односу на Декартове координате. Доступност ове матрице омогућава врло једноставно израчунавање хармонијских фреквенција нормалних вибрација²⁸.

Ако се кинетичка и потенцијална енергија молекула у равнотежном стању прикажу у функцији вектора Декартових координата и ако се са \mathbf{x} обележи вектор декартовских помака $\delta \mathbf{r}$, добијају се изрази:

$$2T = \sum_i m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 = \dot{\mathbf{x}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{x}}, \quad (25)$$

$$2V = \sum_{ij} F_{ij} x_i x_j = \mathbf{x}^T \mathbf{F} \mathbf{x} \quad (26)$$

где је \mathbf{M} —дијагонална матрица атомских маса (датим у триплетима). Заменом декартовских помака \mathbf{x} са генерализованим помацима \mathbf{q} , уразмереним у односу на одговарајуће масе атома ($\mathbf{q} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{x}$) горњи изрази се упрошћавају:

$$2T = \mathbf{q}^T \dot{\mathbf{q}}, \quad (27)$$

$$2V = \mathbf{q}^T \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{q} = \mathbf{q}^T \mathcal{F} \mathbf{q} \quad (28)$$

и, уврштени у Lagrange-ову једначину кретања, дају систем диференцијалних једначина:

$$\ddot{\mathbf{q}} + \mathcal{F} \mathbf{q} = 0 \quad (29)$$

Стандардним поступком⁵ решавања овог система једначина добија се систем хомогених линеарних алгебарских једначина који има нетривијално решење када је:

$$|\mathcal{F} - \lambda_{\alpha}| \Lambda_{\alpha} = 0 \quad (30)$$

Сопствене вредности секуларне једначине (30) дају фреквенције нормалних вибрација ν_{α} :

$$\lambda_{\alpha} = 4\pi^2 \nu_{\alpha}^2 \quad (31)$$

а сопствени вектори Λ_{α} представљају одговарајуће нормалне координате.

Суштинска разлика CFF приступа у односу на класичну GF методу⁵ за израчунавање нормалних вибрација је у третирању тзв. константи сила (елемената \mathbf{F} матрице) које су у CFF поступку својствене само одговарајућим вибрацијама у одређеном молекулу (а не преносиве на друге молекуле). У складу са општом концепцијом CFF, оне представљају величине *изведене* из поља сила заједничког већем броју молекула.

Предност CFF методе у односу на GF методу огледају се у једноставности рачунарског поступка (који је независан од типа молекула!) и могућности за проучавање ефеката конформационих промена на молекулске вибрације при чему се обе молекулске особине третирају јединственим потенцијалним функцијама.

Доступност свих $3N-6$ нормалних вибрација за сваки од проучаваних молекула (конформера) у CFF поступку омогућава да се преко одговарајуће партиционе функције изрази вибрациона ентропија⁴⁵:

$$S_{\text{vib}} = R \sum_i \frac{h\nu_i/kT}{\exp(h\nu_i/kT) - 1} - \ln [1 - \exp(-h\nu_i/kT)] \quad (32)$$

и одреди разлика у слободној енергији ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) између конформера. При томе се узима у обзир статистички допринос ентропији ($S_{\text{stat}} = R \ln \sigma$) а занемарују се ефекти спина језгра и електронски ефекти. За поређење са термодинамичким функцијама конформера мереним у раствору, што је најчешћи случај, не узимају се у обзир транслациона и ротациона ентропија⁴⁶ чије је извођење тривијално⁴⁵ када су познати подаци о структури (моменти инерције) и симетрији конформера. Извођење осталих термодинамичких функција јасно следи⁴⁷.

D. Оптимизација параметара потенцијалних функција

Као што је поменуто, у сржи CFF приступа налази се поступак за аутоматско побољшавање параметара у потенцијалним функцијама — тзв. оптимизација параметара поља сила. Оптимизацијом се постиже истовремено усаглашавање свих расположивих мерљивих особина у односу на експерименталне податке по критеријуму најмањих квадрата одступања — а све то истовремено за читаву фамилију молекула.

Алгоритам оптимизације је у принципу једноставан али у CFF имплементацији веома је сложен. Ако вектором \mathbf{p} обележимо параметре потенцијалних функција које дефинишу дато поље сила, а вектором $\Delta \mathbf{y}$ разлике између израчунатих и експериментално добијених мерљивих особина фамилије молекула:

$$\Delta \mathbf{y} = \mathbf{y}^{\text{израч}} - \mathbf{y}^{\text{експ}} \quad (33)$$

проблем се своди на изналажење корекције $\delta \mathbf{p}$ која минимизира $\Delta \mathbf{y}$. Линеаризацијом изузетно сложене функције $\Delta \mathbf{y}(\mathbf{p})$ помоћу Taylor-ове експанзије добија се следећи систем једначина:

$$\Delta \mathbf{y}(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) = \Delta \mathbf{y}(\mathbf{p}) + \mathbf{Z} \delta \mathbf{p} + \text{виши чланови} \quad (34)$$

где је \mathbf{Z} = матрица парцијалних извода мерљивих особина у односу на параметре [$Z_{\alpha\beta} = (\partial y_{\alpha} / \partial p_{\beta})$], тзв. јакобијанска матрица. За мало $\delta \mathbf{p}$ виши чланови Taylor-ове експанзије се занемарују. Стандардни поступак методе најмањих квадрата⁴⁸ захтева минимизацију $\Delta \mathbf{y}^T \mathbf{P}^2 \Delta \mathbf{y}$ [где је \mathbf{P} = дијагонална матрица фактора веродостојности експерименталних података, а $\Delta \mathbf{y} = \Delta \mathbf{y}(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p})$] у односу на $\delta \mathbf{p}$:

$$\frac{\partial}{\partial \delta \mathbf{p}} [(\Delta \mathbf{y}(\mathbf{p}) + \mathbf{Z} \delta \mathbf{p})^T \mathbf{P}^2 (\Delta \mathbf{y}(\mathbf{p}) + \mathbf{Z} \delta \mathbf{p}) + \xi \delta \mathbf{p}^T \delta \mathbf{p}] = 0 \quad (35)$$

Из резултата диференцирања:

$$\mathbf{Z}^T \mathbf{P}^2 \Delta \mathbf{y}(\mathbf{p}) + \mathbf{Z}^T \mathbf{P}^2 \mathbf{Z} \delta \mathbf{p} + \xi \delta \mathbf{p} = 0 \quad (36)$$

добија се вектор корекције параметара:

$$\delta \mathbf{p} = -(\mathbf{Z}^T \mathbf{P}^2 \mathbf{Z} + \xi \mathbf{I})^{-1} \mathbf{Z}^T \mathbf{P}^2 \Delta \mathbf{y}(\mathbf{p}). \quad (37)$$

У горњим једначинама ξ је Lagrange-ов множитељ, а \mathbf{I} = јединична матрица. Када се параметри у потенцијалним функцијама коригују за вредности $\delta \mathbf{p}$, цео CFF поступак се понавља (рачунају се равнотежне конформације, вибрационе фреквенције, итд. са побољшаним пољем сила) а затим се врши следећи циклус оптимизације — све док се не добије оптимално конзистентно поље сила за дати аналитички облик потенцијалних функција. Види се да је алгоритам конвенционалне конформационе анализе само један део једног свеукупног CFF циклуса.

IV. ИМПЛЕМЕНТАЦИЈА CFF

Прву оригиналну верзију система програма за CFF израчунавања написали су Lifson и Warshel³⁹. Систем је био у оперативном стању 1968. године (Weizmann Institute, Rehovot). Током протеклих година у неколико истраживачких лабораторија у свету рађено је на усавршавању CFF система и на проширењу његових могућности. Модификоване верзије CFF програма саставили су Levitt⁴⁹ (Medical Research Council, Cambridge), Ermer³³ (Ruhr-Universität, Bochum), Никетић и Rasmussen²⁸ (Technical University of Denmark, Lyngby).

Значајан напредак у развоју CFF представља увођење могућности за третирање π -електронских система семи-емпиријском SCF—MO—CI методом. Прва Warschel-ова верзија QCFF/PI (акроним од енглеског назива „квантно-механичко проширење CFF методе на молекуле с π -електронима“) система била је у оперативном стању 1970. године (Rehovot). Програмски систем QCFF/PI је објављен⁵⁰ 1974. године, а две године доцније допуњен је⁵¹ програмима за анализу молекулских кристала (MCA).

Претходни одељак, у којем су дати принципи нумеричких метода CFF поступка, односе на *копенхашску верзију CFF* система на којој је радио аутор овог написа. Поменути верзија, писана имајући првенствено у виду примену у координационој хемији, одликује се посебно разрађеним и олакшаним могућностима за руковање тополошким и геометријским подацима за хелатне комплексе^{28, 40}, и постоје у варијантама за IBM OS/370 (FORTRAN G и H), и за UNIVAC 1110 (FORTRAN V и ASCII FORTRAN) а у припреми је и CDC варијанта.

Програмски систем обима од око 7000 картица (card images) у сегментраном облику захтева 420 K централне меморије на рачунарском систему IBM 370/165 и могућност руковања већим бројем привремених и сталних датотека (секундарна меморија) а у стању је да рачуна равнотежне конформације, конформационе енергије, вибрационе фреквенције (и њихову симетријску анализу), стандардне термодинамичке функције — све то за појединачне молекуле (величине до 67 атома по молекулу) или за молекулске и јонске агрегације — и да оптимизира параметре у потенцијалним функцијама. Сва поменути израчунавања врше се у тзв. двострукој прецизности (децимални бројеви са 16 значајних цифара који заузимају 64 бита у централној меморији). Поред тога, имплементација на Данском техничком универзитету има и читав низ сложених помоћних система за интерактивно манипулисање датотекама, кристалографским подацима, за интерактивну контролу рада CFF система (и „on-line“ модификације), за представљање молекулских конформација у облику стереоскопских слика на катодном осцилоскопу или на инкременталном плотеру, итд.

У циљу оптимизације искоришћења рачунарског система, сегментна структура и/или радне димензије матрица CFF програма могу се лако модификовати што омогућава да се и на рачунарима мањих капацитета обављају поједини делови CFF израчунавања на системима с мањим бројем атома. Две на овај начин скраћене верзије CFF програма налазе се у оперативном стању на UNIVAC рачунарима у „Енергопројекту“ (Београд) и Свеучилишном рачуномском центру — SRCE (Загреб).

У недавно објављеној документацији²⁸ копенхашке верзије CFF могу се наћи детаљнији подаци о експлоатацији описаног система програма.

V. ПРИМЕНА CFF

Већ из свега што је до сада речено може се закључити да су могућности примене CFF веома велике. У овом одељку ће бити само поменути одабрани примери из обимне литературе о CFF као илустрација многостраности и успешности CFF приступа у решавању хемијских проблема.

Програми за CFF израчунавања, углавном са репертоаром какав је приказан у претходним одељцима овог рада, примењени су: за оптимизацију параметара и потенцијалних функција за серију цикло-алкана³⁹, *n*-алкана³⁹ и неконјугованих олефина³¹ на бази експерименталних конформација, вибрационих спектра и енталпија, за конформациону анализу 2-хлоропропана⁵³, амида⁵³ и лактамских прстенова⁵³, супституисаних пирилоидона⁵⁴, дикетопиперазина⁵⁵, α - и β -D-глюкопиранозе^{56, 57}, β -малтопиранозе⁵⁸, β -целобиозе⁵⁹, миоглобина и лизозима⁶⁰, за анализу нормалних вибрација и невезивних интеракција алкана⁶¹ као и структура нор-борнана, бицикло [2.2.2] октана и одговарајућих олефина⁶², за CFF анализу водоничних веза у склопу рада на оптимизацији поља сила за пептиде и протеине⁶³.

У области координационе хемије¹⁸ рађено је на анализи конформација⁶⁴⁻⁶⁶ нормалних вибрација^{67, 68} и термодинамичких функција^{46, 68} трис-бидентатних кобалт(III) и хром(III) комплекса са алкан-диаминима помоћу поља сила које је изведено у ранијим радовима^{69 - 71, 40} и делимично побољшано методом пробе и погрешке, и на анализи конформација кобалт(III) комплекса са аминокиселинама⁷² и мањим пептидима⁷³ и оптимизацији поља сила којим могу да се репродукују и објасне d-d електронски спектри^{72 - 74} и ¹³C NMR спектри^{74, 75} аминокиселинског кобалт(III) комплекса.

Као примери који илуструју проширења CFF поступка могу се навести израчунавања енергија атомизације³⁹, псевдоротационих кретања код цикло-алкана³⁹, нехармоничности молекулских вибрација^{76, 77}, интензитета у инфра-црвеним спектрима^{39, 78}, фактора дисиметрије у вибрационој оптичкој активности⁷⁹, молекулског нееластичног неутронског расејавања⁸⁰, и оптимизација параметара потенцијалних функција директно из експерименталних података о кристалним структурама⁸¹.

Даље проширење CFF методе на молекулске кристале^{82 - 84} омогућило је израчунавање енталпија, слободних енергија, топлотних капацитета и енергија сублимације ових система, као и одређивање паковања кристала, геометрије кристала и динамичких особина (вибрације и термалне експанзије) кристалне решетке.

Најзначајније проширење CFF концепта свакако представља спајање основног CFF поступка (применљивог на σ -електронске системе) са квантно-механичким третирањем π -електронских система. Резултат ове комбинације је QCFF/PI програмски систем⁸⁵ у којем се квантно-механичка енергија π -електрона изводи као аналитичка функција Декартових координата молекула и заједно с осталим енергијским доприносима употребљава за израчунавање равнотежних конформација и вибрационих фреквенција основних и ексцитованих стања конјугованих молекула^{86, 87}. Ово проширење CFF поступка отвара скоро неограничене могућности примене као што су проучавање вибронских интеракција^{86, 88} и електронских особина (нпр. енергије ексцитација⁸⁷, оптичке активности основног и ексцитованог стања⁸⁹), особина ексцимера и фотохемијских реакција^{90, 91} и проблема молекулске динамике⁹².

У најспектакуларније примере проучавања биохемијских система методама које се заснивају на CFF концепцији могу се уврстити: симулација „увијања“ трипсин-инхибитора (ВРТИ) из конформације потпуно отвореног низа у конформацију која приближно одговара нативној терцијарној структури овог глобуларног протеина⁹³, конструкција ППЕ за проучавање механизма интеракције лиганда са хемоглобином⁹⁴, и симулација молекулске динамике фотоизомеризације ретинала у активном центру протеина (родопсин) у првом ступњу процеса вида⁹⁵.

Аутор захваљује Републичкој заједници науке СР Србије за финансирање овог рада преко Одбора за хемију Српске академије наука и уметности.

ИЗВОД

Дат је приказ основних принципа CFF приступа (ковзистентног поља сила) проучавању статичких и динамичких особина молекулских система кроз поглавља о квантно-механичким основама, концепцији, методологији, имплементацији и примени CFF.

S U M M A R Y

THE CONSISTENT FORCE FIELD: PRINCIPLES AND POTENTIALITIES

SVETOZAR R. NIKETIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

A review is given on the basic principles of the consistent force field (CFF) approach to the study of static and dynamic aspects of molecular systems. The chapters comprise quantum-mechanical basis, concepts, methodology, implementation, and examples of application of the CFF.

(Received 26 December 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927)
2. J. C. Slater, „*The Quantum Theory of Molecules and Solids. I. Electron Structure of Molecules*“, McGraw-Hill, New York 1963 (str. 252)
3. M. Born, K. Huang, „*Dynamical Theory of Crystal Lattices*“, Oxford UP, London 1954 (str. 166, 402)
4. V. Prelog, *Pure Appl. Chem.*, **25**, 465 (1971)
5. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, „*Molecular Vibrations*“, McGraw-Hill, New York 1955
6. N. Serpone, D. G. Bickley, *Progr. Inorg. Chem.*, **17**, 391 (1972)
7. S. I. Miller, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **6**, 313 (1968)
8. D. G. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen, „*Internal Rotation and Inversion*“, Academic Press, London 1978
9. G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan, *Adv. Protein Chem.*, **23**, 283 (1968)

10. H. C. Longuet-Higgins, *Adv. Spectr.*, **2**, 429 (1961)
11. E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3851 (1967); **47**, 2323 (1967); **54**, 508 (1971); *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **85**, 969 (1976)
12. J.-M. Lehn, u G. Chiurdoglu (Editor), „*Conformational Analysis — Scope and Present Limitations*“, Academic Press, New York 1971 (str. 129)
13. R. Daudel, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **85**, 913 (1976)
14. R. F. W. Bader, R. A. Gangi, *Theor. Chem. (CS Specialist Periodical Report)*, **2**, 1 (1975)
15. C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 388 (1937); J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, **A198**, 14 (1949); M. J. S. Dewar, „*The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*“, McGraw-Hill, New York 1969 (str. 143)
16. H. Hellmann, „*Einführung in die Quantenchemie*“, Franz Deuticke, Leipzig 1937; R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **86**, 340 (1939); za primenu u hemiji vidi: B. M. Deb, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 22 (1973)
17. J.-P. Mathieu, *Ann. Physique*, **19**, 335 (1944)
18. S. R. Niketić, prikaz u pripremi.
19. F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.*, **14**, 73 (1946); F. H. Westheimer, u M. S. Newman (Editor), „*Steric Effects in Organic Chemistry*“, Wiley, New York 1956 (str. 523)
20. J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4537 (1961); **84**, 3355 (1962); **86**, 4854 (1964); **89**, 7036 (1967)
21. K. B. Wiberg, *Ibid.*, **87**, 1070 (1965)
22. A. Warshel, *Comput. Chem.*, **1**, 195 (1977)
23. H. J. R. Weintraub, A. J. Hopfinger, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp. No. 2*, 203 (1975)
24. R. H. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2574 (1968); C. Altona, D. H. Faber, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **45**, 1 (1974)
25. N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **13**, 1 (1976) i reference citirane u ovom radu.
26. W. R. Busing, *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, **6**, 57 (1970); W. R. Busing, *Acta Crystallogr.*, **A28**, S4, Supplement, (1972)
27. I. M. Torrens, „*Interatomic Potentials*“ Academic Press, New York 1972
28. S. R. Niketić, Kj. Rasmussen, „*The Consistent Force Field: A Documentation*“, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York 1977
29. S. Lifson, u R. Jaenicke, E. Helmreich (Editors), „*Protein-Protein Interactions*“, Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg — New York 1972
30. P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929)
31. O. Ermer, S. Lifson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4121 (1973)
32. J. P. Löwe, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **6**, 1 (1969)
33. O. Ermer, *Structure and Bonding*, **27**, 161 (1976)
34. F. London, *Z. Phys. Chem. B11*, 222 (1930); H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1 (1939)
35. J. C. Slater, J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, **37**, 682 (1931)
36. S. V. Ribnikar, „*Molekularni aspekt fizičke hemije*“, BIGZ, Beograd 1971
37. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955)
38. G. Del Re, *J. Chem. Soc.* 4031 (1958); G. Del Re, B. Pullman, T. Yonezawa, *Biochim. Biophys. Acta*, **75**, 1 (1963)
39. S. Lifson, A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5116 (1968)
40. S. R. Niketić, „*Force Field Calculations on Coordination Compounds*“, Ph. D. Thesis, The Technical University of Denmark, Lyngby 1974
41. G. E. Myers, *J. Optim. Theor. Appl.*, **2**, 209 (1968); H. Y. Huang, *Ibid.*, **5**, 405 (1970); N. Adachi, *Ibid.*, **7**, 391 (1971)
42. H. Y. Huang, A. V. Levy, *Ibid.*, **6**, 269 (1970)
43. W. Muray, u W. Muray (Editor), „*Numerical Methods for Unconstrained Optimization*“, Academic Press, London 1972
44. S. R. Niketić, Kj. Rasmussen, neobjavljeni rezultati.
45. S. Glasstone, „*Theoretical Chemistry*“, Van Nostrand, New York 1944; N. Davidson, „*Statistical Mechanics*“, McGraw-Hill, New York 1962
46. N. Hald, Kj. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, u štampi (1978)
47. G. J. Janz, „*Thermodynamic Properties of Organic Compounds*“, Academic Press, New York 1967
48. F. B. Hildebrand, „*Introduction to Numerical Analysis*“, McGraw-Hill, New York 1974
49. M. Levitt, „*Conformational Analysis of Proteins*“, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, Cambridge 1971
50. A. Warshel, M. Levitt, *QCPE 247*, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington 1974

51. E. Huler, R. Sharon, A. Warshel, *QCPE 325*, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington 1976
52. T. Sundius, Kj. Rasmussen, *Comment. Phys. Math.*, **47**, 91 (1977)
53. A. Warshel, M. Levitt, S. Lifson, *J. Mol. Spectr.*, **33**, 84 (1970)
54. J. A. Schellman, S. Lifson, *Biopolymers*, **12**, 315 (1973)
55. S. Karplus, S. Lifson, *Ibid.*, **10**, 1973 (1971)
56. K. Kildeby, S. Melberg, Kj. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, **A31**, 1 (1977)
57. S. Melberg, Kj. Rasmussen, *Ibid.*, **A32**, 187 (1978)
58. S. Melberg, Kj. Rasmussen, *Carbohydrate Res.*, podneto za štampu.
59. S. Melberg, Kj. Rasmussen, *Ibid.*, podneto za štampu.
60. M. Levitt, S. Lifson, *J. Mol. Biol.*, **46**, 269 (1969)
61. O. Ermer, S. Lifson, *J. Mol. Spectr.*, **51**, 261 (1974)
62. O. Ermer, *Tetrahedron*, **30**, 3103 (1974)
63. A. T. Hagler, E. Huler, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5319 (1974)
64. S. R. Niketić, Kj. Rasmussen, F. Woldbye, S. Lifson, *Acta Chem. Scand.*, **A30**, 485 (1976)
65. S. R. Niketić, Kj. Rasmussen, *Ibid.*, **A32**, 391 (1978)
66. Kj. Rasmussen, „*Conformations and Vibrational Spectra of Tris(diamine) Metal Complexes*“, Ph. D. Thesis, The Technical University of Denmark, Lyngby 1970
67. Kj. Rasmussen, J. Larsen, *Comment. Phys. Math.*, **48**, 103 (1978)
68. S. R. Niketić, XX Savetovanje hemičara SR Srbije, Beograd 1977; *Glasnik Hem. društva Beograd*, **42**, 153 (1977)
69. S. R. Niketić, F. Woldbye, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 621 (1973)
70. S. R. Niketić, F. Woldbye, *Ibid.*, **27**, 3811 (1973)
71. S. R. Niketić, F. Woldbye, *Ibid.*, **A28**, 248 (1974)
72. S. R. Niketić, XXI Savetovanje hemičara SR Srbije, Beograd 1978; *Glasnik Hem. društva Beograd*, **43**, c 161 (1978); S. R. Niketić, rad u pripremi za štampu.
73. S. R. Niketić, rad u pripremi za štampu.
74. N. M. Kostić, S. R. Niketić, rad u pripremi za štampu.
75. N. M. Kostić, S. R. Niketić, XXI Savetovanje hemičara SR Srbije, Beograd 1978
76. A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5324 (1971)
77. A. Warshel, *Ibid.*, **55**, 3327 (1971)
78. A. Warshel, *Ibid.*, **62**, 214 (1975)
79. J. A. Schellman, *Ibid.*, **58**, 2882 (1973)
80. B. Hudson, A. Warshel, R. G. Gordon, *Ibid.*, **61**, 2929 (1974)
81. A. T. Hagler, S. Lifson, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 1336 (1974)
82. A. Warshel, S. Lifson, *J. Chem. Phys.*, **53**, 582 (1970)
83. A. Warshel, E. Huler, D. Rabinovich, Z. Shakked, *J. Mol. Struct.*, **23**, 175 (1974)
84. E. Huler, A. Warshel, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 1822 (1974)
85. A. Warshel, *Israel J. Chem.*, **11**, 709 (1973)
86. A. Warshel, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5677 (1974)
87. A. Warshel, M. Karplus, *Ibid.*, **94**, 5612 (1972)
88. M. Karplus, A. Warshel, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 1 (1972)
89. J. Schlessinger, A. Warshel, *Ibid.*, **28**, 380 (1974)
90. A. Warshel, E. Huler, *Chem. Phys.*, **6**, 463 (1974)
91. A. Warshel, Z. Shakked, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5679 (1975)
92. A. Warshel, M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 11 (1975)
93. M. Levitt, A. Warshel, *Nature (London)*, **253**, 694 (1975)
94. A. Warshel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **74**, 1789 (1977)
95. A. Warshel, *Nature (London)*, **260**, 679 (1976).

ПРЕГЛЕД — REVUE

ТОПОЛОГИЈА И СТАБИЛНОСТ КОНЈУГОВАНИХ УГЉОВОДОНИКА

ЗАВИСНОСТ УКУПНЕ π -ЕЛЕКТРОНСКЕ ЕНЕРГИЈЕ ОД МОЛЕКУЛСКЕ
ТОПОЛОГИЈЕ

ИВАН ГУТМАН

Природно-математички факултет, Универзитет „Светозар Марковић“, 34000 Крагујевац

(Примљено 25. септембра 1978)

1. Молекулска топологија
2. Укупна π -електронска енергија
3. Кратак историјски преглед
4. Зависност укупне π -електронске енергије од величине молекула
5. Зависност укупне π -електронске енергије од Кекулé-ових структура
6. Зависност укупне π -електронске енергије од прстенова
7. Зависност укупне π -електронске енергије од других тополошких фактора
8. Додатак 1. Преглед математичких резултата о укупној π -електронској енергији
9. Додатак 2. Алгебарски број структура

1. МОЛЕКУЛСКА ТОПОЛОГИЈА

Молекулском топологијом се назива укупност података о међусобној хемијској повезаности атома у молекулу. С тополошке тачке гледишта важно је да ли су два атома у молекулу хемијски повезана или не, док се не води (експлицитно) рачуна о међуатомским растојањима, валентним угловима и сличним метричким подацима. Молекулска топологија се у органској хемији представља структурним формулама.

Структурне формуле се употребљавају већ више од 120 година и уобичајено су средство за изражавање хемијских чињеница. Питање да ли се хемијске и физичке особине једињења могу довести у везу са молекулском топологијом је, према томе, једно од класичних проблема хемијске теорије.

У савременој науци преовлађује схватање да се хемијско и физичко понашање супстанција не може одредити искључиво на основу познавања молекулске топологије, већ да је оно условљено далеко финијим структурним ефектима, који се проучавају у оквиру стереохемије, конформационе анализе, квантне хемије, кристалографије и др. Овакво схватање је, наравно, потпуно оправдано. Међутим, управо зато је занимљива и пажње вредна чињеница да постоји неколико група једињења код којих тополошки ефекти играју доминантну улогу. То су хидриди бора и карборани¹⁻⁵, алкани⁶⁻¹² и полиметилсилани¹³, али су у том погледу неупоредиво најбоље истражени конју-

говани незасићени угљоводоници. (На овом месту нећемо да улазимо у тешко питање зашто баш ове, а не неке друге супстанције имају „тополошке“ особине. Задовољићемо се само констатацијом да је за наведене групе једињења могуће развити одговарајући математички формализам који директно повезује молекулску топологију са њиховим физичко-хемијским карактеристикама). Тополошка теорија конјугованих система је данас релативно добро и детаљно разрађена. У овом чланку бисмо желели да прикажемо само један њен аспект, наиме истраживања о зависности укупне π -електронске енергије конјугованих система од молекулске топологије. Читалац ће наћи опширнији приказ целе теорије у радовима¹⁴⁻¹⁷.

2. УКУПНА π -ЕЛЕКТРОНСКА ЕНЕРГИЈА

Један од важних теоријских показатеља стабилности неког конјугованог једињења јесте његова укупна π -електронска енергија. Ова величина се у оквиру Hückel-ове молекулско орбиталне (НМО) теорије* израчунава према формули³⁵

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^N g_i E_i \quad (1)$$

где E_j означава енергију j -те молекулске орбитале а g_j је број електрона који се налази у стању описаним j -том молекулском орбиталом. Сумирање се врши преко свих орбитала, при чему орбитала може да буде попуњена са два електрона ($g_j=2$), са једним електроном ($g_j=1$) или непопуњена ($g_j=0$). N је број конјугованих центара у молекулу и ми ћемо се у даљем излагању ограничити на случај када молекул поседује N π -електрона. Тада је, наравно, $g_1+g_2+\dots+g_N=N$.

У НМО теорији се показује да је³⁵

$$E_j = \alpha + \beta x_j \quad (2)$$

при чему су α и β стандардни параметри НМО модела (тзв. Coulomb-ов интеграл и интеграл резонанције). Због тога је

$$E_{\pi} = N\alpha + \beta \sum_{j=1}^N g_j x_j \quad (3)$$

Будући да су α и β константе, за теорију је важна функција E

$$E = \sum_{j=1}^N g_j x_j \quad (4)$$

* Као што је познато¹⁴⁻¹⁷, тополошки приступ конјугованим једињењима (у облику у коме он данас постоји) у великој мери се ослања на НМО теорију. Погрешно би, међутим, било идентификовати тополошку теорију конјугованих молекула са НМО теоријом. Велики број савремених истраживања на овом подручју потпуно је независно од НМО модела. Овде спомињемо радове на теорији резонанције¹⁸⁻²³, на Слаг-овој секстетној теорији²⁴⁻²⁹, на моделу конјугованих кругова³⁰⁻³³ и др³⁴.

коју ћемо такође означавати као укупну π -електронску енергију. Ми ћемо у даљем излагању да говоримо искључиво о њој, иако се прелаз на „праву“ π -електронску енергију E_π увек може остварити без тешкоћа.

У једначинама (2)—(4) појављују се величине x_j . Може да се покаже³⁶⁻³⁸ да су оне идентичне са спектром једног нарочитог графа^{39, 40}, који се назива молекулски или Huckel-ов граф. У овом чланку нећемо улазити у детаље ове значајне везе између хемијске топологије и теорије графова³⁹. Напоменимо, ипак, да је примена спектралне теорије графова⁴⁰ довела у последњих неколико година до изузетно плодног развитка тополошке теорије конјугованих једињења¹⁴⁻¹⁷.

Пре него што пређемо на анализу тополошких особина укупне π -електронске енергије, учинићемо неколико напомена.

1. Будући да је интеграл резонанције β негативан, π -електронски систем ће бити утолико стабилнији уколико је E веће. Фактори који повећавају E повећавају и стабилност одговарајућег конјугованог молекула.

2. Треба са одређеним резервама прихватити стандардну уџбеничку интерпретацију³⁵ према којој је E (односно E_π) једноставна сума орбиталних енергија. Изнети су различити аргументи који показују да E узима у обзир целокупну Hartree-Fock-овску интеракцију међу електронима⁴¹⁻⁴³, па чак и известан део електронске корелације⁴⁴. Тиме је понуђено солидније физичко објашњење зашто E уопште може да описује термодинамичке особине конјугованих једињења.

3. Као што је познато, π -електронска енергија је само један мањи део укупне енергије молекула. Недавно је, међутим, доказано⁴⁵ да је E линеарно пропорционална топлоти сагоревања и енергији настајања одговарајућег конјугованог угљоводоника. Таква пропорционалност се нарушава само када у молекулу постоје већи стерни напони.

4. Своју популарност међу хемичарима укупна π -електронска енергија може да захвали томе што се помоћу ње израчунавају различите „енергије резонанције“, а преко ових се предвиђа „ароматичност“ конјугованих једињења. Једно време је преовладавало Dewar-ово мишљење⁴⁶ да се на основу E (која је одређена помоћу НМО методе) не могу одређивати енергије резонанције. Данас је ово схватање убедљиво оповргнуто, првенствено радовима Hess-а и Schaad-а^{45,47-52}. Они, а касније и други⁵³ су показали да се из E , после одређених модификација може израчунати поуздана енергија резонанције. Значајан напредак на том пољу постигнут је недавно применом тополошке теорије, када је откривена такозвана тополошка енергија резонанције⁵⁴⁻⁶⁰.

5. НМО теорија има низ озбиљних и добро познатих недостатака⁴⁶. Предвиђања које она нуди су не ретко погрешна. Укупна π -електронска енергија представља, међутим, једну од најпоузданијих и у пракси најкориснијих информација коју НМО метода може да да. Разлози за то су наведени раније.

3. КРАТАК ИСТОРИЈСКИ ПРЕГЛЕД

Основна питања која ће бити разматрана у овом чланку су следећа.

1. Како функција E зависи од молекулске топологије? 2. Шта се може рећи о функцији E (а самим тим и о стабилности молекула) на основу познавања структурне формуле конјугованог угљоводоника?

Још 1940. године је Coulson објавио своје прве резултате о тој проблематици⁶¹. Данас библиографија радова који се баве тополошким особинама функције E обухвата већ преко 60 наслова⁶². Први период у проучавању укупне π -електронске енергије обележен је пионирским истраживањима Coulson-а^{61,63-66}, који је развио интегралне формуле за рачунање E на основу познавања карактеристичног полинома молекулског графа (в. Додатак 1). Coulson-ови радови су у почетку наишли на мали одјек⁶⁷⁻⁶⁹. Тек када је у седамдесетим годинама започело коришћење спектралне теорије графова у НМО теорији³⁸, показао се сав значај ових резултата. Прву комбиновану примену теорије графова и Coulson-ових интегралних формула налазимо у радовима 70 и 71.

Други важан допринос дали су Hall⁷² и Ruedenberg^{73,74} развивши матричне методе за рачунање E . Своју даљу разраду ове методе су доживеле у радовима 75-79.

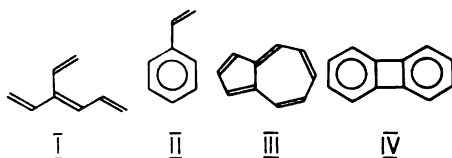
Горње и доње границе за E одредио је први McClelland⁸⁰, отварајући тиме једино значајно подручје алгебарских истраживања о укупној π -електронској енергији⁸¹⁻⁸⁶.

Поред ових главних истраживачких праваца треба споменути повремена настојања да се примени теорија пертурбације^{87-89,147}. У литератури је такође описан већи број покушаја да се емпиријски (дакле без икакве теоријске подлоге) разоткрије сложена математичка структура функције E ⁹⁰⁻⁹⁵.

Напредак који је на изучавању тополошких особина укупне π -електронске енергије остварен у протеклих неколико година (а који се првенствено заснива на примени спектралне теорије графова⁴⁰), даје нам за право да верујемо да је постављени проблем у основи решен. Зато сматрамо да има смисла да се сада са главним резултатима на овом подручју упознају и хемичари којима теоријска и математичка хемија нису специјалност.

4. ЗАВИСНОСТ УКУПНЕ π -ЕЛЕКТРОНСКЕ ЕНЕРГИЈЕ ОД ВЕЛИЧИНЕ МОЛЕКУЛА

Број угљеникових атома у молекулу означаћемо са N , а број веза угљеник-угљеник (без обзира на ред везе) са M . Тако на пример, 3-винилхексатриен (I), стирен (II), азулен (III) и бифенилен (IV) имају редом $N=8, 8, 10, 12$ и $M=7, 8, 11, 14$. Њихове енергије су⁹⁶ $E(I)=9,446$, $E(II)=10,424$, $E(III)=13,364$ и $E(IV)=16,505$.



Подсећамо да је емпиријска формула угљоводоника задана са $C_N H_{3N-2M}$ а да је број прстенова у молекулу $M - N + 1$. Ако два конјугована система имају исто M и N , тада су они изомери.

Већ и летимичан преглед на табелиране резултате НМО рачунања⁹⁶⁻⁹⁸ показује да је E брзо растућа функција од N и M . Ова особина укупне π -елек-

тронске енергије била је позната већ пионирима квантне хемије⁹⁰⁻⁹². Тако Carter⁹⁰ и Green⁹² предлажу формуле (5) одн. (6)

$$E \approx a + b N + c \ln K \quad (5)$$

$$E \approx N \cdot M/3 + m/10 \quad (6)$$

које би важиле за бензеноидне угљоводонике. Овде су a , b и c емпиријске константе, K означава број Kekulé-ових структура док је m број веза које припадају једном бензеноидном прстену а спајају два друга бензеноидна прстена.

Чињеницу да је разлика $E - N$ увек позитивна величина објашњавају England и Ruedenberg делокализацијом молекулских орбитала⁸¹. На основу ове идеје развијено је недавно једно ново схватање о ароматичности⁹⁹.

Прво задовољавајуће решење пронађено је, међутим, сразмерно недавно. Наиме, McClelland је доказао⁹⁰ да важи неједначина $E \leq (2MN)^{1/2}$. Исти аутор је поставио релацију

$$E \approx a (2MN)^{1/2}. \quad (7)$$

При томе је $a = 0,92$ емпиријска константа. Овај резултат у потпуности решава проблем зависности E од величине молекула. (Занимљиво је да је Coulson још 1954. године био на прагу истог открића⁶⁶).

Из једначине (7) следи да је нешто преко 95% укупне π -електронске енергије детерминисао искључиво двама тополошким инваријантима молекула — бројем атома и бројем веза, тј. емпиријском формулом угљоводоника. Према томе, сви остали структурни фактори имају релативно мали и на први поглед неважан утицај на E . Како с у, међутим, за хемијско понашање супстанција битне енергетске разлике (а не саме енергије), управо ови мали тополошки ефекти могу да имају доминантни утицај. Један од очигледних недостатака једначине (7) јесте да зависи искључиво од M и N и да, према томе, није у стању да разликује изомере¹⁰⁰. Касније је McClelland-ов резултат побољшан узимањем у обзир и других тополошких параметара^{82,101}. Тако је у раду¹⁰¹ добивена једначина

$$E \approx (2MN)^{1/2} - \frac{1}{2} (AB^3)^{1/4} \quad (8)$$

где су

$$A = (N/2) \ln(2M/N) - 2 \ln(ABS) \quad (9)$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N d_j^2 + 2n_4 - M^2/N - M/2. \quad (10)$$

Овде d_j представља број угљеникових атома који су суседни атому j а сумирање се врши преко свих угљеникових атома; n_4 је број четворочланих прстенова у молекулу а ABS је тзв. алгебарски број структура (в. Додатак 2).

5. ЗАВИСНОСТ УКУПНЕ π -ЕЛЕКТРОНСКЕ ЕНЕРГИЈЕ ОД КЕКУЛÉ-ОВИХ СТРУКТУРА

Један од постулата теорије резонанције гласи да је конјуговани систем утолико стабилнији уколико се за њега може написати више Kekulé-ових структура. Иако на први поглед теорија резонанције нема ничег заједничког са молекулским орбиталама, већ дуго времена је познато да Kekulé-ове структуре играју одређену улогу у НМО теорији^{64,102-106}. Важан резултат на том подручју добили су Dewar и Longuet-Higgins¹⁰⁸ показавши да за бензеноидне угљоводонике важи релација

$$\prod_{j=1}^N x_j = (-1)^{N/2} K^2 \quad (11)$$

где су величине x_j задане преко једначине (2), док је K број Kekulé-ових структура. За небензеноидне системе једначина (11) се мора заменити изразом

$$\prod_{j=1}^N x_j = (-1)^{N/2} (ABS)^2 = (-1)^{N/2} (K^+ - K^-)^2. \quad (12)$$

ABS означава „алгебарски број структура“. То је важна тополошка инваријанта конјугованих молекула и добива се као разлика између броја парних (K^+) и непарних (K^-) Kekulé-ових структура¹⁰⁷⁻¹¹⁰ (в. Додатак 2). У тополошкој теорији конјугованих једињења је доказано да се практично сви резултати теорије резонанције могу добити из НМО теорије, уз једино ограничење да се уместо броја Kekulé-ових структура K мора говорити о алгебарском броју структура ABS ¹¹¹⁻¹¹⁵. Међутим, у случају небензеноидних угљоводоника увек је $ABS=K$ ¹¹¹.

Полазећи од релације (12) изведена је једначина¹¹²

$$E \doteq C/A + B C^3/A^4 \quad (13)$$

при чему је $A=u_1+6u_3 M/N$, $B=2u_3/N^2$, $C=2 \ln(ABS)+u_0N+2u_2M$, док су u_0 , u_1 , u_2 и u_3 емпиријски параметри. Други резултати овог типа су^{101,116}

$$E \doteq N + [2(M - N/2) \ln(ABS)]^{1/2} \quad (14)$$

као и раније наведена једначина (8). Изрази (8) и (14) су добивени из Coulson-ових интегралних формула; у њима нема емпиријских константи.

За бензеноидне угљоводонике добивена је још једна апроксимативна тополошка формула¹¹⁷

$$E \doteq a N + b M + c (n_6)^{1/6} (\ln K)^{5/6} + d \quad (15)$$

где су a , b , c и d емпиријски одређени параметри а n_6 је број шесточланих прстенова у молекулу.

У случају када је $ABS=0$ или $K=0$, релације (8), (13)—(15) не важе и потребне су одређене корекције¹¹³.

Из изложеног се види да је укупна π -електронска енергија (на један сложен начин) пропорционална логаритму алгебарског броја структура. Dewar

и Longuet-Higgins¹⁰⁸ су сматрали да међу изомерима већу енергију има увек онај који има већу вредност ABS . Ако су M_1 и M_2 изомери, тада

$$ABS(M_1) > ABS(M_2) \Rightarrow E(M_1) > E(M_2). \quad (16)$$

Иако су пронађена одступања од овог Dewar — Longuet-Higgins-овог правила¹¹⁸, она у пракси немају никаквог значаја. Можемо дакле да закључимо да је ABS она тополошка инваријанта која поред M и N има највећи утицај на вредност укупне π -електронске енергије. Разлика у стабилности изомера првенствено је последица разлике у броју Kekulé-ових структура и пропорционална је разлици логаритама одговарајућих ABS вредности^{119,120}. Hall је, међутим, нашао⁷⁹ да је ова разлика у случају бензеноидних угљоводоника линеарна функција од K .

6. ЗАВИСНОСТ УКУПНЕ π -ЕЛЕКТРОНСКЕ ЕНЕРГИЈЕ ОД ПРСТЕНОВА

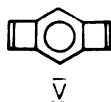
У хемији конјугованих једињења добро је познато емпиријско правило о утицају појединих прстенова на стабилност молекула. Оно се назива (проширено*) Hückel-ово правило $4m+2$: Прстенови величине $4m+2$ ($m=1,2,\dots$) у конјугованом молекулу имају позитивни (стабилизирајући) утицај на вредност функције E ; прстенови величине $4m$ ($m=1,2,\dots$) у конјугованом молекулу имају негативни (дестабилизирајући) утицај на вредност функције E . О непарним прстеновима Hückel-ово правило не говори, али се подразумева да они имају мали утицај на E .

Утицај прстенова на укупну π -електронску енергију био је предмет већег броја истраживања^{70,89,123-130}. Она се углавном заснивају на анализи Coulson-ових интегралних формула. Утицај прстена C на укупну π -електронску енергију дат је изразом^{128,129}

$$ef(G, C) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \frac{P(G, ix)}{P(G, ix) + 2 P(G-C, ix)} dx \quad (17)$$

где је $P(G, x)$ означава карактеристични полином молекулског графа G а $G-C$ је граф добивен одбацивањем прстена C из графа G .

Може да се покаже да у алтернантним угљоводонцима** Hückel-ово правило важи за све $(4m)$ -члане прстенове. Велико изненађење представљало је, међутим, откриће да се прстенови типа $4m+2$ не покоравају увек Hückel-овом правилу. Познати су случајеви код којих шесточлани прстен изазива дестабилизацију конјугованих молекула. Такав је на пример угљоводоник V:



* Оригинално Hückel-ово правило односи се само на анулене¹²¹. Изгледа да га је Dewar¹²² први генералисао на произвољне полицикличке конјуговане угљоводонике.

** Угљоводоник је алтернантан ако не садржи непарне прстенове. Молекули I, II, IV и V су алтернантни док је азулен III пример неалтернантног система.

У табlici наводимо утицај појединих прстенова на функцију E молекула II — V, израчунат према једначини (17)¹²⁹.

ТАБЛИЦА I

Утицај прстенова на укупну π -електронску енергију		
Молекул	Величина прстена	$ef(G, C)$
II	6	+0,249
	5	-0,002
	7	-0,011
	10	+0,147
IV	4	-0,160
	6	+0,460
	8	-0,068
	12	-0,048
V	4	-0,766
	6	-0,128
	8	-0,575
	10	-0,180

Главни закључци о утицају прстенова на укупну π -електронску енергију су следећи¹²⁹.

1. У скоро свим проученим случајевима важи Hückel-ово правило $4m+2$, тј. $ef(G, C) > 0$ за $(4m+2)$ -члане прстенове и $ef(G, C) < 0$ за $(4m)$ -члане прстенове.

2. $ef(G, C)$ најчешће опада са порастом величине прстена. Утицај 4- и 6-чланих прстенова је скоро увек значајан; утицај прстенова већих од 14 се увек може занемарити.

3. Непарни прстенови, било да стабилизују или дестабилизују молекул имају занемарљиво мали утицај на E .

Периметарско правило, које је специјални случај Hückel-овог правила, тврди да су стабилни они конјуговани системи који имају периметар дужине $4m+2$ а нестабилни системи са периметром дужине $4m$ ($m=1,2,\dots$). Будући да је познат низ изузетака, периметарско правило нема данас неку већу популарност. Једначина (17) омогућује да се оно и квантитативно провери¹³¹.

Израчунавања показују да периметарско правило важи само за мало-бројне конјуговане угљоводонике са осмо- и десеточланим периметром, као и за извесне системе са дванаесточланим периметром^{131,132}. Утицај већих периметара на стабилност конјугованих једињења је занемарљиво мали. Исто важи и за периметре непарне дужине.

7. ЗАВИСНОСТ УКУПНЕ π -ЕЛЕКТРОНСКЕ ЕНЕРГИЈЕ ОД ДРУГИХ ТОПОЛОШКИХ ФАКТОРА

Уочени су и други тополошки фактори који утичу на вредност функције E . Гранање молекулског скелета дестабилизује конјуговани молекул^{84,133}. С тим у вези је доказано да међу свим ацикличким конјугованим молекулима највећу стабилност имају линеарни полиени (који уопште нису разгранати)⁸⁴. Међу разгранатим ацикличким угљоводонцима најстабилнији су 3-винил

деривати линеарних полиена⁶⁴. Дестабилизација услед гранања може да наруши Dewar — Longuet-Higgins-ово правило, једн. (16)¹¹⁸.

Невезне молекулске орбитале јако умањују стабилност конјугованих угљоводоника¹¹⁸. То се објашњава тиме што се конјуговани систем формално понаша као да има $N - N_0$ конјугованих центара, где је N_0 број невезних молекулских орбитала. Тада у свим тополошким формулама за E уместо N треба писати $N - N_0$.

Величина $\tilde{Z} = (-i)^N P(G, i)$ назива се модификовани тополошки индекс Hosoya^{6,70,124}. О утицају овог индекса на E разматра се у радовима 70, 135 и 136.

У овом чланку ограничили смо се на конјуговане угљоводонике. На подручју тополошке анализе конјугованих система са хетероатомима још нису добивени дефинитивни резултати. Стабилност ових система предмет је истраживања радова 137 — 140 и 147. Показано је да исти они ефекти који утичу на функцију E код угљоводоника делују и код хетероконјугованих молекула¹³⁸. Поред тога E зависи и од положаја хетероатома у молекулу^{137,139}.

ДОДАТАК 1. ПРЕГЛЕД МАТЕМАТИЧКИХ РЕЗУЛТАТА О УКУПНОЈ π -ЕЛЕКТРОНСКОЈ ЕНЕРГИЈИ

У овом додатку наводимо важније и интересније математичке резултате који су до сада добивени за укупну π -електронску енергију. Користићемо стандардну терминологију из теорије графова^{17,39,40}. G је молекулски граф са $N = N(G)$ чворова. A је његова матрица суседства са матричним елементима A_{rs} . $P(G, x) = \det(x I - A)$ је карактеристични полином графа G . Сопствене вредности матрице суседства су означене са x_1, x_2, \dots, x_N .

Бројеви са десне стране формула указују на литературне изворе.

$$E = \text{Tr} (A^2)^{1/2} = \sum_{j=1}^N |x_j| \quad (72-74)$$

Из ове једначине се види да је E функција свих матричних елемената матрице суседства. Нека су Q_r и P_{rs} π -електронски набој на атому r и ред везе између атома r и s .

$$\partial E / \partial A_{rr} = Q_r \quad \partial E / \partial A_{rs} = 2 P_{rs} \quad (64)$$

Нека је P матрица густоће.

$$E = \text{Tr} (P A) = 2 \sum_{(rs)} P_{rs} \quad (64, 74)$$

где се сумација врши преко свих парова међусобно суседних атома.

$$E = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [N - ix P'(G, ix) / P(G, ix)] dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [N - x \frac{d}{dx} \ln P(G, ix)] dx \quad (61)$$

$$E = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{-2} \ln |x^N P(G, i/x)| dx \quad (124)$$

Нека је $N(G_1) = N(G_2)$.

$$E(G_1) - E(G_2) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln |P(G_1, ix)/P(G_2, ix)| dx. \quad (66, 69)$$

Нека је $U = 2M - N (\det A)^2/N$.

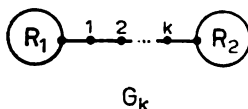
$$0 < 2MN - E^2 \leq (N-1)U \quad (80)$$

$$U < 2MN - E^2 \leq (N-1)U \quad (82)$$

$$2U < 2MN - E^2 \leq (N-2)U. \quad (82)$$

Прве две неједначине важе за произвољне конјуговане угљоводонике, док трећа важи само за алтернантне системе. Треба приметити да је $U \geq 0$.

Нека је G_k молекулски граф следећег облика:



при чему су R_1 и R_2 произвољни алтернантни радикали.

$$2(\sqrt{5}-1) < E(G_{k+2}) - E(G_k) < 2(\sqrt{3}+1 - \sqrt{2}) \quad (85)$$

$$E(G_{k+2}) - E(G_k) \rightarrow 8/\pi \quad \text{када } k \rightarrow \infty \quad (85)$$

Нека су S_N и P_N звезда и ланац³⁹ са N чворова а T било који повезани ациклични граф са N чворова.

$$E(S_N) \leq E(T) \leq E(P_N). \quad (84).$$

Следеће две једначине односе се на графове који не садрже непарне прстенове. Нека граф G садржи прстен C дужине c . Нека је $W(G, C) = |P(G-C, ix)/P(G, ix)|$.

$$E = \frac{2}{\pi} \sum_{(rs)} \int_{-\infty}^{+\infty} |P(G-r-s, ix)/P(G, ix)| dx - \frac{2}{\pi} \sum_C c (-1)^{c/2} \int_{-\infty}^{+\infty} W(G, C) dx \quad (130)$$

при чему последње сумирање иде преко свих прстенова садржаних у графу.

$$ef(G, C) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln |1 + 2(-1)^{c/2} W(G, C)| dx. \quad (141)$$

Ми смо у овом раду навели неке од бројних апроксимативних формула које повезују E са једноставним тополошким инваријантама конјугованих угљоводоника [једн. (5),(6), (7),(8),(13),(14),(15)]. Доказано је, међутим, да тачне тополошке формуле овог типа не могу уопште да постоје¹⁴².

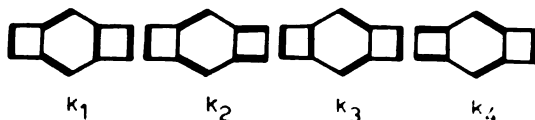
ДОДАТАК 2. АЛГЕБАРСКИ БРОЈ СТРУКТУРА

Нека конјуговани угљоводоник има K Kekulé-ових структура. Ако се ради о алтернантној систему, ове Kekulé-ове структуре можемо да поделимо у две групе, у тзв. „парне“ и „непарне“. Број парних оди. непарних Kekulé-ових структура је K^+ одн. K^- ($K^+ + K^- = K$). Тада се „алгебарски број структура“ ABS дефинише као $|K^+ - K^-|$.

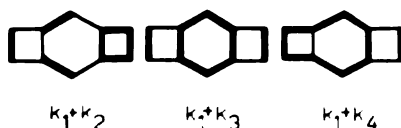
* У англосаксонској литератури се ова величина назива^{107,108} „algebraic structure count“ ASC или^{109,110} „corrected structure count“ CSC. Њу су први увели Dewar и Longuet-Higgins¹⁰³.

Парност Kekulé-ових структура може да се одреди следећим поступком^{111,148,144}. Нека су k_1, k_2, \dots, k_K Kekulé-ове структуре посматраног угљоводоника. Узмимо, произвољно, да је k_1 парна структура. Суперпонирајмо структуре k_1 и k_2 , т. нацртајмо једну фиктивну формулу $k_1 \cdot k_2$ која поседује све двоструке везе обеју Kekulé-ових структура. Том приликом двоструке везе образују прстенове. Ако је број $(4m)$ -чланих прстенова паран или нула, k_1 и k_2 су исте парности. Ако је број $(4m)$ -чланих прстенова непаран, k_1 и k_2 су различите парности. Поступак понављамо за све парове k_1 и k_j ($j=2, \dots, K$).

Посматрајмо, примера ради угљоводоник V, који има четири Kekulé-ове структуре:



Суперпозиције k_1 и k_2 , k_2 и k_4 имају следећи облик:



$k_1 \cdot k_2$ поседује један 4-члани прстен, па су k_1 и k_2 различите парности. k_1+k_2 поседује један 6-члани прстен, па су k_1 и k_2 исте парности. k_1+k_4 поседује један 8-члани прстен, па су k_1 и k_4 различите парности. Према томе парне Kekulé-ове структуре су k_1 и k_3 , док су структуре k_2 и k_4 непарне. Закључујемо да је $K^+ = 2$, $K^- = 2$ и $ABS(V) = 0$.

Алгебарски број структура се може на исти начин одређивати и код неалтернантних угљоводоника. Треба, међутим, да се обрати пажња да постоје и такви неалтернантни системи код којих се подела Kekulé-ових структура на парне и непарне не може остварити^{145,146}. Недавно је такође предложено једно поопштење појма ABS ³³.

ИЗВОД

Приказани су резултати истраживања о зависности укупне π -електронске енергије од молекулске топологије.

SUMMARY

TOPOLOGY AND STABILITY OF CONJUGATED HYDROCARBONS

The Dependence of Total π -Electron Energy on Molecular Topology

IVAN GUTMAN

Faculty of Science, University of Kragujevac, YU-34000 Kragujevac

The present work is a review of results about the dependence of total π -electron energy (as calculated within the framework of the Hückel molecular orbital model) on molecular topology. The most important factors which effect this quantity are nowadays understood. These are the size of the molecule (the number of conjugated centers and bonds), the Kekulé structures (the algebraic structure count) and the size of the cycles. In Appendix the most important mathematical results about HMO total π -electron energy are listed. Throughout the whole paper the mathematical details of the topological theory are, however, avoided. An exhaustive bibliography of these investigations is given. 147 references.

(Received 25 September 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. S. F. A. Kettle i V. Tomlinson, *Theor. Chim. Acta*, **14**, 175 (1969)
2. R. W. Rudolph i W. R. Petzer, *Inorg. Chem.*, **11**, 1974 (1972)
3. I. R. Epstein, *Ibid.*, **12**, 709 (1973)
4. R. B. King i D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7834 (1977)
5. J. Aihara, *Ibid.*, **100**, 3339 (1978)
6. H. Hosoya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2332 (1971)
7. H. Hosoya, K. Kawasaki i K. Mizutani, *Ibid.*, **45**, 3415 (1972)
8. M. Gordon i J. W. Kennedy, *J. C. S. Faraday II*, **63**, 484 (1973)
9. M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6609 (1975)
10. J. W. Essam, J. W. Kennedy, M. Gordon i P. Whittle, *J. C. S. Faraday II*, **73**, 1289 (1977)
11. D. M. Cvetković i I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 115 (1977)
12. M. Randić, *Chem. Phys. Letters*, **53**, 602 (1978)
13. H. Bock i W. Ensslin, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **10**, 404 (1971)
14. I. Gutman i N. Trinajstić, *Topics Curr. Chem.*, **42**, 49 (1973)
15. I. Gutman i N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **47**, 507 (1975)
16. D. H. Rouvray, „The Topological Matrix in Quantum Chemistry“, u knjizi: A. T. Balaban (ed.), „*Chemical Applications of Graph Theory*“, Academic Press, London 1976, pp. 175—221
17. A. Graovac, I. Gutman i N. Trinajstić, „*Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*“, Lecture Notes in Chemistry No. 4, Springer-Verlag, Berlin 1977
18. W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2404 (1973)
19. W. C. Herndon, *Ibid.*, **96**, 7605 (1974)
20. W. C. Herndon i M. L. Ellzey, *Ibid.*, **96**, 6631 (1974)
21. W. C. Herndon, *J. Org. Chem.*, **40**, 3583 (1975)
22. I. Gutman i W. C. Herndon, *Chem. Phys. Letters*, **34**, 387 (1975)
23. R. Swinborne-Sheldrake, W. C. Herndon i I. Gutman, *Tetrahedron Letters*, 755 (1975)
24. H. Hosoya i T. Yamaguchi, *Ibid.*, 4659 (1975)
25. I. Gutman, *Theor. Chim. Acta*, **45**, 309 (1977)
26. I. Gutman, H. Hosoya, T. Yamaguchi, A. Motoyama i N. Kuboi, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 504 (1977)
27. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 2010 (1977)
28. I. Gutman, *Ibid.*, **51**, 2729 (1978)
29. I. Gutman, *Z. Naturforsch.*, **33a**, 840 (1978)
30. M. Randić, *Chem. Phys. Letters*, **38**, 68 (1976)
31. M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 444 (1977)
32. M. Randić, *Tetrahedron*, **33**, 1905 (1977)
33. M. Randić, *Mol. Phys.*, **34**, 849 (1977)
34. H. Joela, *Theor. Chim. Acta*, **39**, 241 (1975)
35. O Hückel-овој молекуларско орбиталној теорији в. на пример: A. Streitwieser, „*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*“, Wiley, New York 1961
36. H. H. Günthard i H. Primas, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1645 (1956)
37. H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3920 (1966)
38. A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstić i T. Živković, *Theor. Chim. Acta*, **26**, 67 (1972)
39. О теорији графова в. на пример: Д. Цветковић и М. Милић, „*Теорија графова и њене њимене*“, Научна књига, Београд 1977. У овом удбенику обрађена је и примена графова у хемији.
40. О спектралној теорији графова в. D. Cvetković, M. Doob i H. Sachs, „*Spectra of Graphs — A Monograph*“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1979. У овој монографији опширно је изложена примена спектра графова у хемији.
41. K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **66**, 375 (1977)
42. L. J. Schaad, B. H. Robinson i B. A. Hess, *Ibid.*, **67**, 4616 (1977)
43. N. H. March, *Ibid.*, **67**, 4618 (1977)
44. I. Gutman, M. Milun i N. Trinajstić, *Chem. Phys. Letters*, **23**, 284 (1973)
45. L. J. Schaad i B. A. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3068 (1972)
46. M. J. S. Dewar, „*The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*“, McGraw-Hill, New York 1969, глава 5.
47. B. A. Hess i L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 305 (1971)
48. B. A. Hess i L. J. Schaad, *Ibid.*, **93**, 2413 (1971)
49. B. A. Hess i L. J. Schaad, *J. Org. Chem.*, **36**, 3418 (1971)
50. B. A. Hess, L. J. Schaad i C. W. Holyoke, *Tetrahedron*, **28**, 3657 (1972)

51. B. A. Hess i L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3907 (1973)
52. B. A. Hess, L. J. Schaad i C. W. Holyoke, *Tetrahedron*, **31**, 295 (1975)
53. M. Milun, Z. Sobotka i N. Trinajstić, *J. Org. Chem.*, **37**, 139 (1972)
54. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2750 (1976)
55. I. Gutman, M. Milun i N. Trinajstić, *Ibid.*, **98**, 1692 (1977)
56. I. Gutman i N. Trinajstić, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **91**, 203 (1976)
57. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2048 (1977)
58. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 3057 (1977)
59. J. Aihara, *Ibid.*, **51**, 1788 (1978)
60. I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 191 (1978)
61. C. A. Coulson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **36**, 201 (1940)
62. I. Gutman, *MATCH*, **4**, 195 (1978)
63. C. A. Coulson i H. C. Longuet—Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 191**, 39 (1947)
64. C. A. Coulson i H. C. Longuet—Higgins, *Ibid.*, **A 192**, 16 (1947)
65. C. A. Coulson i J. Jacobs, *J. Chem. Soc.*, 2805 (1949)
66. C. A. Coulson, *Ibid.*, 3111 (1954)
67. J. de Heer, *Phil. Mag.*, **41**, 370 (1950)
68. P. Yvan, *J. Chim. Phys.*, **49**, 457 (1952)
69. R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2643 (1965)
70. H. Hosoya, K. Hosoi i I. Gutman, *Theor. Chim. Acta*, **36**, 37 (1975)
71. A. Graovac, I. Gutman i N. Trinajstić, *Chem. Phys. Letters*, **35**, 555 (1975)
72. G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 229**, 251 (1955)
73. K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1232 (1958)
74. K. Ruedenberg, *Ibid.*, **34**, 1884 (1961)
75. H. Ф. Степанов и В. М. Татевский, *Ж. структ. хим.*, **2**, 204 (1961)
76. H. Ф. Степанов и В. М. Татевский, *Ibid.*, **2**, 452 (1961)
77. I. Gutman i N. Trinajstić, *Chem. Phys. Letters*, **17**, 535 (1972)
78. I. Gutman i N. Trinajstić, *Ibid.*, **20**, 257 (1973)
79. G. G. Hall, *Internat. J. Math. Educ. Sci. Technol.*, **4**, 233 (1973)
80. B. J. McClelland, *J. Chem. Phys.*, **54**, 640 (1971)
81. W. England i K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8769 (1973)
82. I. Gutman, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 283 (1974)
83. I. Gutman, *Naturwissenschaften*, **61**, 216 (1974)
84. I. Gutman, *Theor. Chim. Acta*, **45**, 79 (1977)
85. I. Gutman, *Chem. Phys. Letters*, **50**, 488 (1977)
86. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **51**, 299 (1978)
87. R. D. Brown, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1013 (1950)
88. D. Peters, *J. Chem. Soc.*, 1023 (1958)
89. I. Gutman, N. Trinajstić i T. Živković, *Chem. Phys. Letters*, **14**, 342 (1972)
90. P. C. Carter, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 597 (1949)
91. B. M. Татевский, *Ж. физ. хим.*, **25**, 241 (1951)
92. A. L. Green, *J. Chem. Soc.*, 1886 (1956)
93. V. E. Sahini, *J. Chim. Phys.*, **59**, 177 (1962)
94. R. V. Hakala, *Internat. J. Quant. Chem. Suppl.*, **1**, 640 (1967)
95. A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.*, **15**, 1243 (1970)
96. C. A. Coulson i A. Streitwieser, „*Dictionary of π -Electron Calculations*“, Pergamon Press, Oxford 1965
97. A. Streitwieser i J. I. Brauman, „*Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*“ Vols. I, II, Pergamon Press, Oxford 1965
98. R. Zahradnik i J. Pancić, „*HMO Energy Characteristics*“, IFI/Plenum, New York 1970
99. G. Náray-Szabó i K. Horváth, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 461 (1977)
100. I. Gutman, M. Milun i N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2772 (1973)
101. I. Gutman, *Ibid.*, **66**, 1652 (1977)
102. H. C. Longuet-Higgins, *Ibid.*, **18**, 265 (1950)
103. M. J. S. Dewar i H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 214**, 482 (1952)
104. N. S. Ham i K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1215 (1958)
105. N. S. Ham, *Ibid.*, **29**, 1229 (1958)
106. E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1722 (1962)
107. C. F. Wilcox, *Tetrahedron Letters*, 795 (1968)
108. C. F. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2732 (1969)
109. W. C. Herndon, *Tetrahedron*, **29**, 1 (1972)
110. W. C. Herndon, *J. Chem. Educ.*, **51**, 10 (1974)

111. D. Cvetković, I. Gutman i N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2700 (1974)
112. I. Gutman, N. Trinajstić i C. F. Wilcox, *Tetrahedron*, **31**, 143 (1975)
113. C. F. Wilcox, I. Gutman i N. Trinajstić, *Ibid.*, **31**, 147 (1975)
114. I. Gutman i N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.*, **65**, 3796 (1976)
115. I. Gutman, *Ibid.*, **68**, 1321 (1978)
116. I. Gutman, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **92**, 65 (1977)
117. I. Gutman i N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **48**, 297 (1976)
118. I. Gutman i N. Trinajstić, *Z. Naturforsch.*, **29a**, 1238 (1974)
119. C. F. Wilcox, *Croat. Chem. Acta*, **47**, 87 (1975)
120. I. Gutman i A. Graovac, *Ibid.*, **49**, 453 (1977)
121. E. Hückel, *Z. Physik*, **76**, 628 (1932)
122. Реф. 46, глава 6.
123. J. Kruszewski i T. M. Krygowski, *Canad. J. Chem.*, **53**, 945 (1975)
124. I. Gutman i N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4921 (1976)
125. I. Gutman i N. Trinajstić, *Canad. J. Chem.*, **54**, 1789 (1976)
126. A. Graovac, I. Gutman i N. Trinajstić, *Chem. Phys. Letters*, **37**, 471 (1976)
127. I. Gutman, *Ibid.*, **46**, 169 (1977)
128. S. Bosanac i I. Gutman, *Z. Naturforsch.*, **32a**, 10 (1977)
129. I. Gutman i S. Bosanac, *Tetrahedron*, **33**, 1809 (1977)
130. I. Gutman, *Z. Naturforsch.*, **32a**, 1072 (1977)
131. I. Gutman i S. Bosanac, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **42**, 499 (1977)
132. I. Gutman, *Ibid.*, **41**, 69 (1976)
133. I. Gutman, B. Ruščić, N. Trinajstić i C. F. Wilcox, *J. Chem. Phys.*, **62**, 3399 (1975)
134. H. Hosoya, *Theor. Chim. Acta*, **25**, 215 (1972)
135. J. Aihara, *J. Org. Chem.*, **41**, 2488 (1976)
136. I. Gutman, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **41**, 159 (1976)
137. I. Gutman i S. Bosanac, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 371 (1976)
138. I. Gutman i N. Trinajstić, *Ibid.*, **46**, 591 (1977)
139. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta*, **49**, 635 (1977)
140. I. Gutman, *Theor. Chim. Acta*, **50**, 287 (1978)
141. I. Gutman, *J. C. S. Faraday II*, u štampi
142. I. Gutman, *Theor. Chim. Acta*, **35**, 355 (1974)
143. I. Gutman i N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **45**, 539 (1973)
144. D. Cvetković, I. Gutman i N. Trinajstić, *J. Mol. Struct.*, **28**, 289 (1975)
145. I. Gutman i N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta*, **47**, 35 (1975)
146. I. Gutman, M. Randić i N. Trinajstić, *Rev. Roum. Chim.*, **23**, 383 (1978).
147. W. C. Herndon i C. Párkányi, *Tetrahedron*, **34**, 3419 (1978).

ПРЕГЛЕД — REVUE

„ЈЕДНОДИМЕНЗИОНАЛНИ“ МАТЕРИЈАЛИ

БОРБЕ Р. СТОЈАКОВИЋ

Завод за општију и неорганску хемију Технолошко-металуришког факултета Универзитета у Београду

(Примљено 19. децембра 1978)

1. Увод
2. Суперпроводљивост
 - 2.1. Екситонски механизам суперпроводљивости
3. Системи који садрже стубове изграђене од планарних молекула
 - 3.1. Општа разматрања
 - 3.2. Примери система који садрже стубове изграђене од планарних молекула
 - 3.2.1. Парцијална оксидација јодом
 - 3.2.1.1. Парцијално оксидисани фталоцијанини
 - 3.2.1.2. Парцијално оксидисани порфирини
 - 3.2.1.3. Парцијално оксидисани бис(диоксимати)метала
 - 3.2.2. Парцијално оксидисани платински комплекси
 - 3.2.3. Органски једнодимензионални метали
4. Системи који се одликују присуством ланца атома
 - 4.1. Системи на бази поли(сумпор нитрида)
 - 4.1.1. Парцијално оксидисани политиазил, $(\text{SNBr}_{0,4})_x$
 - 4.2. Парцијално оксидисани полиацетилен
 - 4.3. Анизотропни молекулски метал Hg_3AsF_6
5. Закључак

1. УВОД

W. A. Little је 1964. године указао¹ на могућност постојања једне врсте материјала који би особину електричне суперпроводљивости поседовали и на температурама блиским собној. Суперпроводљивост би се заснивала на интеракцији између проводничких електрона и вибрација кристалне решетке. Идеја је садржала и одређене практичне импликације, везане за перспективу добијања релативно јефтиног суперпроводника на собној температури. Иако су Little-ови аргументи били дочекани и са дозом скептицизма, уследила је интензивна активност како хемичара-синтетичара², тако и теоретичара физике чврстог стања³.

Суперпроводник на собној температури још није добијен. Међутим, трагање за њим је довело до стварања једне нове, изразито интердисциплинарне истраживачке области, области тзв. једнодимензионалних материјала (једнодимензионалних метала; молекулских метала). Под овима се подразуме-

мевају супстанције са јако израженом анизотропијом у неким физичким особинама. Читав низ нових материјала је синтетизован, а посебно велики интерес изазивају они међу њима, органски, неоргански и полимерни, који показују врло високу („металну“) електричну проводљивост дуж једне од кристалографских оса. У табlici I дата је електрична проводљивост неких карактеристичних једнодимензионалних супстанци; поређења ради дати су и одговарајући подаци за неке опште познате материјале.

ТАБЛИЦА I

Електрична проводљивост неких материјала на собној температури

Материјал	Проводљивост, σ (ohm cm) ⁻¹
сумпор ^a	$5,0 \cdot 10^{-18}$
природна гума ^b	$1,0 \cdot 10^{-17}$
Рутех стакло ^c	$1,0 \cdot 10^{-14}$
најлон ^b	$1,0 \cdot 10^{-13}$
NiPc ^d	$1,0 \cdot 10^{-11}$
полистилен ^b	$1,0 \cdot 10^{-8}$
[Ni(bqd) ₂](J ₂) _{0.167} ^{e,f}	$5,0 \cdot 10^{-3}$
германијум ^a	$2,0 \cdot 10^{-3}$
(NiOMTBP) (J ₂) _{0.33} ^{f,g}	$1,5 \cdot 10^1$
K ₂ [Pt(CN) ₄]Br _{0.30} · 3H ₂ O ^{f,h}	$3,0 \cdot 10^2$
(NiPc) (J ₂) _{0.33} ^{f,i}	$4,0 \cdot 10^2$
графит ^a	$7,3 \cdot 10^2$
(TTF) (TCNQ) ^{f,j}	$1,0 \cdot 10^3$
(SN) _x ^{f,k}	$3,7 \cdot 10^3$
жива ^a	$1,0 \cdot 10^4$
(SNBr _{0.4}) _x ^{f,l}	$3,8 \cdot 10^4$
бакар ^a	$6,0 \cdot 10^6$
олово, на 4K ^m	$1,0 \cdot 10^{24}$

^aЛитературни цитат 4. ^bЛитературни цитат 5. ^cЛитературни цитат 6. ^dЛитературни цитат 7; Pс=фталоцијанинато. ^eЛитературни цитат 8; bqд= бензохинондоксимато. ^fЈедињење припада класи једнодимензионалних метала. ^gЛитературни цитат 9; OMTBP=1,4,5,8,9,12,13,16-октаметилтетрабензопорфиринато. ^hЛитературни цитат 10. ⁱЛитературни цитат 11. ^jЛитературни цитат 12; TTF=1,4,5,8-тетратиофулвален; TCNQ=7,7,8,8-тетрацијанохинодиметан. ^kЛитературни цитат 13. ^lЛитературни цитати 13 и 14. ^mЛитературни цитат 2с.

У овом прегледу, област проводљивих једнодимензионалних материјала биће подељена у две групе, у складу са два доминирајућа структурна мотива у тој области.

1. У првој групи су супстанције чија се структура одликује присуством молекулских равни које се у кристалној решетки налазе „наслане“ једна изнад друге, градећи тако неку врсту стубова дуж једне кристалографске осе.

2. Другу групу чине материје за чију је структуру карактеристично постојање бесконачних ланаца атома.

Приступ рационалној синтези једнодимензионалних метала се и даље претежно заснива на Little-овим аргументима, па ће стога они бити укратко изложени.

2. СУПЕРПРОВОДЉИВОСТ

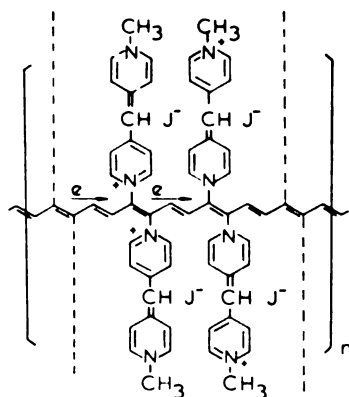
Практични значај феномена суперпроводљивости умногоме је умањен чињеницом да температуре прелаза у суперпроводничко стање (T_c) свих познатих суперпроводника (тј. већине метала и неколико стотина легура) имају врло ниске вредности ($< 25 \text{ K}$)^{15,16}.

Механизам суперпроводљивости метала и легура формулисан је теоријом Bardeen-а, Cooper-а и Schrieffer-а¹⁷. Према њој, суперпроводљивост се заснива на присуству великог броја лабаво асоцираних парова проводничких електрона. Ова асоцијација се остварује интеракцијом проводничких електрона са вибрацијама кристалне решетке (фононима). Асоцијација је могућа само на температурама нижим од T_c . Теоријске процене указују да се овим, тзв. фононским механизмом, по свој прилици не могу постићи температуре прелаза више од око 40 K ¹⁸.

2.1. Ексцитонски механизам суперпроводљивости

Little је изнео мишљење да би се у неким системима привлачни потенцијал потребан за асоцијацију проводничких електрона суперпроводника могао отсварити не интеракцијом са фононима него поларизацијом једног система „помоћних“ електрона¹. Захваљујући малој маси електрона, такви материјали би могли имати температуру прелаза $T_c \geq 300 \text{ K}$. Овај, тзв. ексцитонски механизам суперпроводљивости, изискује присуство једне комбинације два подсистема: једног, који проводи електроне и другог, по природи диелектричног, који подлеже карактеристичном електронском побуђивању, тј. поседује ексцитонски спектар²⁰.

Little је свој модел илустровао хипотетичким полимером који се састоји из једног конјугованог полиенског ланца за који су везане лако поларизабилне бочне групе (сл. 1)^{2c}. Полиенски ланац представља медијум дуж кога може



Слика 1. Little-ов модел ексцитонског суперпроводника^{2c}.

да се обавља транспорт електрона, а бочне групе омогућују стварање привлачног потенцијала између електрона и њихову асоцијацију у парове. При кретању „слободног“ електрона (дуж ланца) долази до поларизације бочне групе и стварања позитивног набоја баш на оном њеном делу који се налази нај-

ближе проводничком ланцу (сл. 1). Овај набoј привлачи други делокализовани електрон ланца, тако да, ефективно, долази до међусобног привлачења првог и другог електрона, а тиме и до преласка система у суперпроводничко стање.

Доцније је предложено да би проводнички ланац могао бити изграђен и од атома метала за које би били координирани поларизабилни лиганди^{2b}.

3. СИСТЕМИ КОЈИ САДРЖЕ СТУБОВЕ САЧИЊЕНЕ ОД ПЛАНАРНИХ МОЛЕКУЛА

3.1. Општа разматрања

Један од приступа изради система који би одговарали Little-овом моделу заснива се на синтези материјала изграђених од планарних молекула који су у кристалној решетки поређени у стубове паралелне једној кристалографској оси. Неки од таквих материјала добро проводе електричну струју. Истовремено, остали материјали тог типа не показују електричну проводљивост, без обзира на то што су често и структурно и хемијски на први поглед сасвим аналогни проводљивим једињењима¹⁹. Данас се сматра да могућност транспорта електрона унутар „стубичастих“ система првенствено зависи од тога у којој мери систем поседује следеће особине^{2b}.

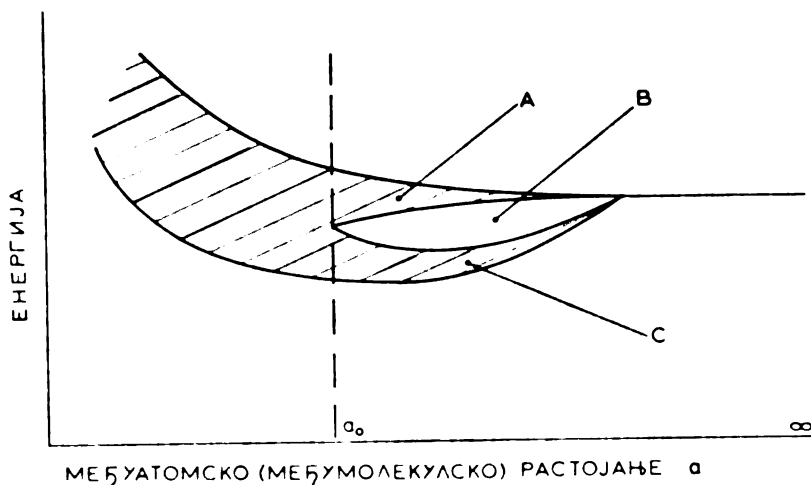
1. Основна градивна јединица система треба да буде планарни молекул или јон у коме постоји једна некомплетно попуњена молекулска орбитала, која енергетски лежи између највише попуњене и најниже непопуњене молекулске орбитале¹⁹; орбитала треба да се одликује знатним доменом простирања у правцу нормалном на раван молекула^{2b}, пошто се тиме фаворизује преклапање са одговарајућим орбиталама суседних молекула у стубу и настанак проводничке електронске врпце²⁰.

2. Орбитала под тачком 1 мора бити некомплетно попуњена тако да број електрона у њој има вредност разломка, а не целог броја^{8,19}. Ова неопходност постојања парцијалног формалног оксидационог стања на јединкама проводничког стуба проистиче из теорије електронских врпци^{15,20}, а непосредан разлог лежи у зависности изгледа врпце од међусобног растојања атома (или молекула) проводника. Према Hubbard-у²¹ и Mott-у²², изглед врпце, при постепеном приближавању првобитно бесконачно удаљених атома до одстојања које они стварно имају у проводнику, одговара сл. 2. При таквом приближавању атома прво долази до формирања две под-врпце, тзв. горње и доње Hubbard-ове врпце (А и С, респективно, на сл. 2), раздвојених тзв. Hubbard-овом забрањеном зоном (В). Када се одстојање између атома смањи до вредности a_0 (тзв. растојање трансформације полупроводника/изолатора у проводник металног типа), две под-врпце се сливају у једну.

Метали леже у области $a < a_0$ (сл. 2). „Стубичасти“ једнодимензионални материјали, састављени из наслаганих молекулских равни, одговарају стању $a > a_0$ ^{19,*}. Могу се јавити два случаја: 1) планарни молекул првобитно садржи непаран број електрона; парцијалном оксидацијом (уз степен оксидације $< 1,0$)

* Растојања између равни у овим материјалима су осетно већа од међуатомских растојања у металима. Тако на пример, одстојање Ni-Ni у металном никлу износи $2,49\text{\AA}$ ⁴, док је одговарајуће одстојање у никл фталоцијанину тријодиду $3,24\text{\AA}$ ²³ (в. одељак 3.2.1.1.).

делимично се празни доња Hubbard-ова врпца и систем постаје електрични проводник; 2) планарни молекул првобитно садржи паран број електрона; парцијалном оксидацијом се делимично празни горња Hubbard-ова врпца, па се такође добија проводнички систем. У одсуству оксидације планарног молекула, као и након оксидације за износ целог броја (+1,0, +2,0, итд.), систем се понаша као полупроводник/изолатор.



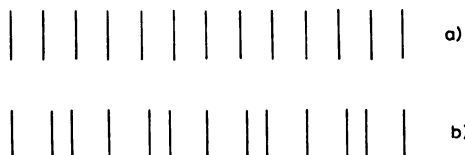
Слика 2. Зависност изгледа електронске врпце од одстојања између атома (молекула) проводника, према Hubbard-у²¹ и Mott-у²²; А — горња Hubbard-ова врпца; В — Hubbard-ова забрањена зона; С — доња Hubbard-ова врпца.

3. Пожељно је што мање растојање између градитеља једнодимензионалног стуба јер се тиме побољшава преклапање делимично попуњених орбитала на суседним молекулским равнима; те орбитале су или π карактера (случај органских материјала), или d_z^2 типа (код неорганских комплекса). Повећање преклапања резултира у већој ширини одговарајуће електронске врпце²⁴, чиме се фаворизује делокализација електрона унутар врпце.

4. Молекулске равни дуж стуба требају бити равномерно међусобно размакнуте. Неравномерност доводи до цепања проводничке врпце и преласка система из проводничког у полупроводничко стање²⁵. Заправо, стубичасти једнодимензионални метали поседују једну „урођену“ нестабилност. По аналогији са Jahn-Teller-овим ефектом²⁶, поремећај симетрије бесконачног стуба који има једну некомплетно попуњену електронску врпцу је енергетски повољан процес. Овај поремећај се назива Peierls-овом деформацијом и она је функција температуре: испод температуре преображаја T_p , материјал губи метална својства и постаје полупроводник/изолатор. Структура се у том тренутку мења, те молекулске равни немају више равномеран међусобни размак (сл. 3). Већина испитаних система подлеже Peierls-овом преображају, па је могућност спречавања његовог наступања предмет интензивних истраживања^{27,28}.

5. Планарни молекули треба да буду што конјугованији, или пак да на тим молекулима постоје бочне електрон-привлачеће групе, или пак да се

у непосредној близини стуба налазе јако поларизабилни молекули, пошто све то утиче на смањење кулоновског одбијања између проводничких електрона²⁴. Кулоновске интеракције, уколико постоје, принуђују електроне да своја кретања усаглашавају како би остали међусобно што даље одвојени. У граничном случају (велико одбијање између електрона), то се реализује тако што се електрони локализују на молекулским равнима, чиме настаје парамагнетни изолатор.



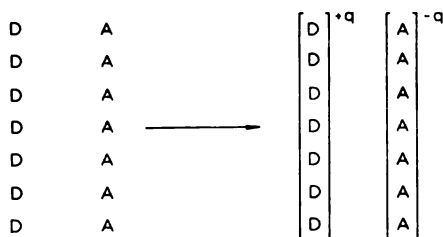
Слика 3. Peierls-ова деформација^{2b}; а) распоред молекулских равни изнад T_F ; б) распоред молекулских равни испод T_F .

6. Једнодимензионални систем треба да буде у кристалографском погледу униформан²⁴: неред у кристалој решетки ствара додатну енергетску баријеру кретању проводничког електрона и његовом преласку са једне молекулске равни на другу; тиме се фаворизује локализација неспарених електрона на индивидуалним молекулским равнима.

3.2. Примери система који садрже стубове изграђене од планарних молекула

3.2.1. Парцијална оксидација јодом

Један од приступа рационалној синтези једнодимензионалних система који садрже парцијално оксидисане планарне молекуле је да се изврши ко-кристализација стубова планарних конјугованих донорских молекула D са неким погодним акцепторским системом A (сл. 4); битно је да акцепторски систем има особину да одузме *нецелобројни* износ електронског набоја од јединичног молекула D^8 . То се може остварити ако је A у стању да гради поли-



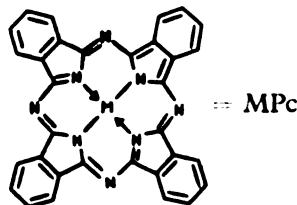
Слика 4. Ко-кристализација стубова планарних конјугованих донорских молекула (D) са неким погодним акцепторским системом (A)⁸.

нуклеарне анијоне, $A^{-1/n}$. Тада би у једињењу бруто формуле DA формално оксидационо стање молекула D било $+1/n$. Једна могућност је да се као акцеп-

тор А користи јод⁸. Захваљујући високој стабилности полијодида, као што су J_3^- и J_5^- , у неполарним срединама²⁹, као и због тога што њихов просторни облик омогућава лако инкорпорирање у релативно уске канале кристалних решетки једнодимензионалних система, полијодидни акцептори су врло повољни за изазивање стања парцијалне оксидације. У једињењу бруто формуле DJ, а ако је јод присутан у облику J_3^- , формално оксидационо стање молекула је + 0,33. Акцепторе на бази јода релативно је лако спектроскопски идентификовати и карактеризирати (комбинацијом резонантне Раман спектроскопије³⁰ и јод-129 Mössbauer спектроскопије³¹), а самим тим директно и прецизно одредити степен преласка електронског набоја са D на A³².

3.2.1.1. Парцијално оксидисани фталоцијанини

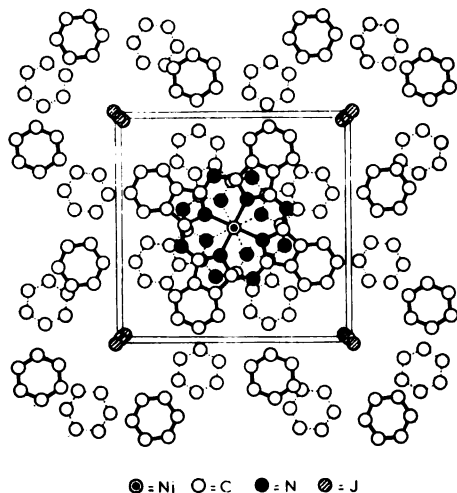
Описани синтетски метод примењен је на добијање парцијално оксидисаних фталоцијанина³³. Чињеница да су фталоцијанини високо конјуговани планарни молекули³⁴, да могу да се јаве у већем броју редокс стања³⁵, као и то да се одликују знатном хемијском флексибилношћу, чини природним њихов избор за изградњу једнодимензионалних метала једном методом. Оксидацијом фталоцијанина метала (MPc) или без-металног фталоцијанина (H_2Pc), парама јода или растворима јода, добија се једна бројна класа молекулских метала знатне електричне проводљивости (једн. 1)³³.



Тачан састав добијених материјала зависи од реакционих услова и може се систематски варирати. Оваква јодинација је повратна и загревањем у вакууму регенерише се полазни фталоцијанин. У једињењу $(MPc)(J)_x$, при $x \leq 3$, јод се налази искључиво у облику J_3^- јона.

На сл. 5 је приказана кристална структура једињења $NiPcJ_{1,0}$ [односно $(NiPc)(J_3)_{0,33}$]²³. Паковање унутар кристалне решетке типично је за ову групу једнодимензионалних материјала и оно се састоји из стубова фталоцијанинских равни и ланаца сачињених од линеарних J_3^- јонова, који се пружају у правцу паралелном с осе, а смештени су унутар тетрагоналне јединичне ћелије. Расстојање између суседних NiPc равни износи 3,244(3) Å, а индивидуалне NiPc групе су увијене око с осе за 39,5° у односу на суседне NiPc јединке у стубу. Квантно-механички прорачуни указују да ова увијеност фаворизује један оптималан број везујућих преклапања између парцијално попуњених молекулских орбитала NiPc група, чиме се у извесној мери остварује нека врста „међумолекулског“ везивања³⁶ дуж једнодимензионалног

стуба. Све у свему, у једињењу $(\text{NiPc})(\text{J}_3)_{0,33}$ остварен је пренос електронске густине, типа $D \rightarrow A$, од 0,33 електрона по свакој NiPc јединки, што одговара делимичној попуњености горње Hubbard-ове врпце (сл. 2).



Слика 5. Кристална структура $(\text{NiPc})(\text{J}_3)_{0,33}$, гледано у правцу c осе јединичне ћелије³³.

ТАБЛИЦА II

Електрична проводљивост $(\text{MPC})(\text{J}_2)_x$ и MPC једињења на собној температури^{a,b}

Материјал	Проводљивост, σ (ohm cm) ⁻¹
CuPc(J ₃) _{0,57}	4,2
PtPc(J ₃) _{0,31}	2,4
H ₂ Pc(J ₃) _{0,73}	2,3
NiPc(J ₃) _x $x=0,19$	0,7
$0,33$	0,7
$0,33^{c,d}$	$4 \cdot 10^2$
$0,58$	0,8
CoPc(J ₃) _x $x=0,20$	0,1
$0,33$	0,06
NiPc	$1 \cdot 10^{-11}$
CoPc	$2 \cdot 10^{-10}$

^aЛитературни цитат 33, уколико није другачије назначено.

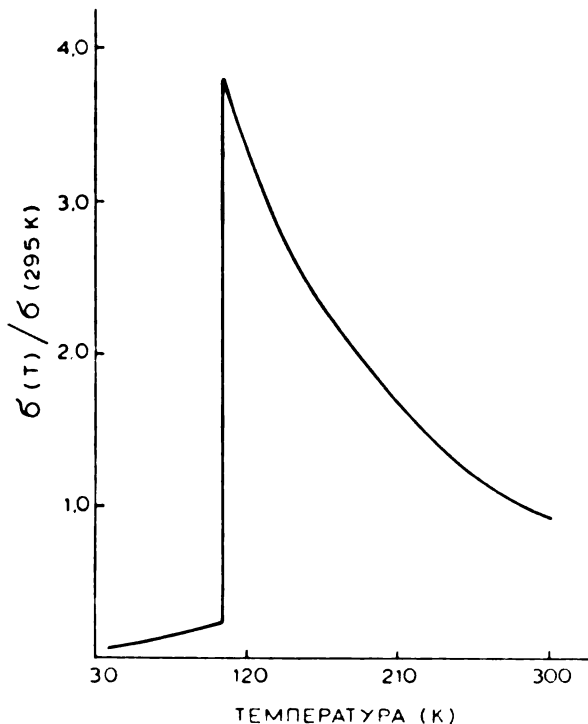
^bМерења извршена на пресованим прашкастим узорцима, уколико није другачије назначено.

^cМерење извршено на монокристалном узорку, у правцу c кристалографске осе.

^dЛитературни цитат 11.

Оксидација MPC једињења јодом изазива повећање њихове електричне проводљивости од 10^9 — 10^{10} пута (таблица II). Проводљивост у правцу c осе монокристала $(\text{NiPc})(\text{J}_3)_{0,33}$ креће се, на 300 K, од 250 до 650 (ohm cm)⁻¹, тако да је неких $5 \cdot 10^2$ пута већа од проводљивости одговарајућег прашкастог узорка. Ово је индикација изразито анизотропног карактера проводљивости. Температурна зависност проводљивости $(\text{NiPc})(\text{J}_3)_{0,33}$ има метални карактер: расте са опадањем температуре (сл. 6). Међутим, на око 90 K проводљивост нагло опада (наступа Peierls-ова деформација); при још даљем хлађењу, наставља да се лагано снижава (полупроводнички карактер).

ESR испитивања указују¹¹ да се при парцијалној оксидацији МРс групе првенствено ради о оксидацији лиганда, а не јона метала. То је у складу са налазом (таблица II) да се проводљивост H_2PcJ_x једињења у основи не разли-



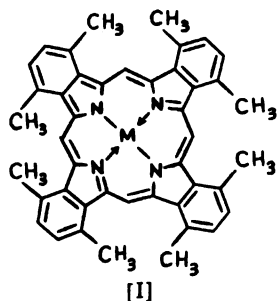
Слика 6. Температурна зависност електричне проводљивости (σ), изражене у виду односа $\sigma(T)/\sigma(295K)$, за типичан кристал $(NiPc)(J_3)_{0,33}$ [код кога је $\sigma(295K)$ једнако $350 (\text{ohm cm})^{-1}$]. Проводљивост је мерена дуж c кристалографске осе¹¹.

кује од проводљивости одговарајућих металних деривата³³. Стога је вероватно да се транспорт електрона дуж једнодимензионалног стуба у овим системима одвија првенствено путем преклапања π електронских облака лиганда, а не интеракцијом d_z^2 орбитала метала.

3.2.1.2. Парцијално оксидисани порфирини

Метод парцијалне оксидације јодом, примењен на комплексна једињења прелазних метала са лигандом 1,4,5,8,9,12,13,16-октаметилтетрабензопорфирином, $(M)(OMTBP)$ [I], такође резултује у материјалима који показују знатну анизотропну електричну проводљивост⁹. Лиганд ОМТВР је структурно врло близак фталоцијанину, посебно у погледу планарности и конјугованости. Дејством јода на $NiOMTBP$ могу се изоловати, зависно од услова реакције, два продукта са различитим степеном парцијалне оксидације

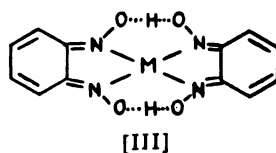
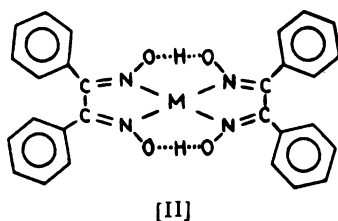
NiOMTBP групе. У једињењима (NiOMTBP) (J_3)_{0,35} и (NiOMTBP) (J_3)_{0,97} такође се јавља тетрагонална кристална решетка која садржи макроцикле наслагане у бесконачне стубове (у правцу c осе) и њима паралелне J_3^- ланце.



Електрична проводљивост, мерена дуж c осе кристала, има максималну вредност од 15 (ohm cm)^{-1} (на 300 K) код (NiOMTBP) (J_3)_{0,35} и 4 (ohm cm)^{-1} (на 340 K) код (NiOMTBP) (J_3)_{0,97}. Проводљивост је металног карактера, али кад се наведени максимуми достигну, она поприма полупроводнички карактер услед наступања Peierls-ове трансформације. Као и у случају $MPCJ_x$ једињења, парцијална оксидација је усредсређена на лиганду а не на јону метала.

3.2.1.3. Парцијално оксидисани бис(диоксимати) метала

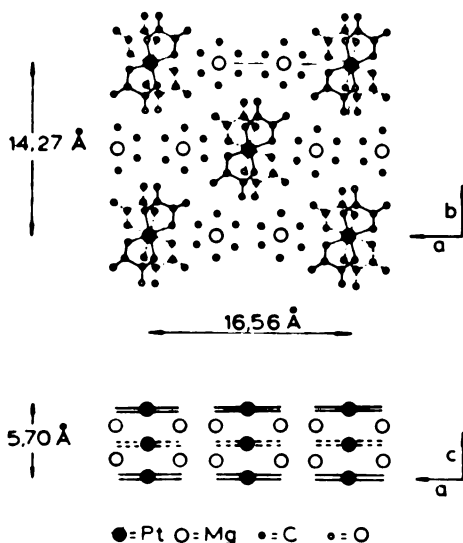
Значај минимизирања кулоновског одбијања између проводничких електрона у постизању металних својстава једнодимензионалних система долази јасно до изражаја код парцијално оксидисаних диоксимато комплекса прелазних метала³⁷. Код претходно описаних материјала минимизирање се остварује првенствено захваљујући високом степену електронске делокализације у самом фталоцијанинском (порфирином) лиганду. Систем бис (диоксимато) метал је, међутим, знатно мање конјугован и одговарајући парцијално оксидисани деривати показују не само изразито нижу електричну проводљивост него и полупроводничку температурну зависност проводљивости, и поред тога што се код њих јавља исти структурни мотив као код $MPCJ_x$ једињења³⁷. Једињења $M(dpg)_2$ (dpg = дифенилглиоксимато [II]) и $M(bqd)_2$ (bqd = бензохинондиоксимато [III]), где је $M = Ni, Pd$, се могу парцијално оксидисати



јодом дајући притом $[M(dpg)_2](J_5)_{0,2}$ ^{37a,b} и $[M(bpq)_2](J_3)_{0,167}$ ^{37c,d}. Кристална структура ових једињења се састоји из стубова планарних јединки металног комплекса и, паралелно стубовима, бесконачних ланаца састављених из линеарних J_5^- (односно J_3^-) јона. Одстојање суседних равни у стубу за случај Ni деривата се не разликује битно од оног у $NiPC(J_3)_{0,33}$ (разлика $\leq 0,07 \text{ \AA}$). И поред тога, четири парцијално оксидисана диоксимато једињења показују електричну проводљивост, у правцу паралелно стубу, од свега 10^{-3} — $10^{-2} \text{ (ohm cm)}^{-1}$, на 298 K (ипак треба нагласити да је ова вредност око 10^9 пута већа од проводљивости неоксидисаних узорака), и та проводљивост опада са температуром³⁸.

3.2.2. Парцијално оксидисани њ-лајтински комплекси

Знатан број једнодимензионалних неорганских једињења високе електричне проводљивости спада у групу тзв. Клогман-ових соли³⁹, тј. у групу парцијално оксидисаних или тетрацијано-платинато (РОТСР) или бис(оксалато)платинато (РОВОР) комплекса. По правилу, код њих се среће кристална решетка која садржи стубове сачињене од планарних [Pt(CN)₄] или [Pt(C₂O₄)₂] јединици (сл. 7); одстојање Pt — Pt у стубовима је тек нешто мало веће (за 0,02—0,2 Å) него у елементарној платини (2,78 Å)⁴⁰, а знатно веће (за око



Слика 7. Структурни мотив типичан за РОТСР и РОВОР комплексе: кристална структура једињења Mg_{0,82} [Pt(C₂O₄)₂] · 5,3 H₂O^{39a}.

0,5 Å) него у неоксидисаним (полазним) комплексима*. Смањење одстојања које прати парцијалну оксидацију последица је интеракције метал-метал путем преклапања делимично попуњених d_{z²} орбитала атома платине⁴¹.

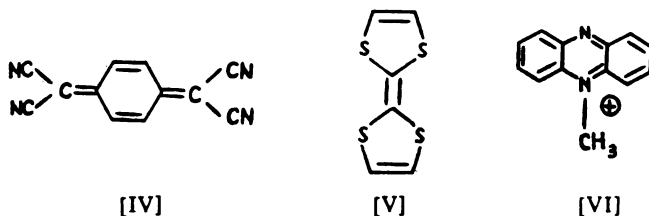
Парцијална оксидација, усредсређена на металу⁴¹, остварује се тако што је систем дефицитан или у катјону или у анијону. Код РОТСР комплекса се јављају оба ова случаја, нпр. K_{1,75}[Pt(CN)₄] · 1,5H₂O⁴² и K₂[Pt(CN)₄]Br_{0,35} · 3H₂O⁴³. Код РОВОР једињења познати су само случајеви дефицитарности у катјону, нпр. Mg_{0,82}[Pt(C₂O₄)₂] · 5,3H₂O⁴⁴ и K_{1,6}[Pt(C₂O₄)₂] · 1,2H₂O⁴⁵. Износ парцијалне оксидације Pt унеколико варира, али изгледа да не премашује вредност од око 0,5^{40a}.

Електрична проводљивост (σ), која код K₂[Pt(CN)₄] износи око 10⁻⁷ (ohm cm)⁻¹, код K₂[Pt(CN)₄]Br_{0,30} · 3H₂O има вредност од око 300 (ohm cm)⁻¹.¹⁰ Проводљивост је изразито анизотропна: σ у правцу простирања стуба је 10⁶ пута већа од σ у правцу нормалном на стуб. Проводљивост има метални карактер, али на ниским температурама долази до Peierles-ове трансформације (на 20 К σ = 10⁻¹² (ohm cm)⁻¹ код K₂[Pt(CN)₄]Br_{0,30} · 3H₂O). РОВОР и РОТСР једињења су још увек у фази интензивних испитивања^{39b,40,46}.

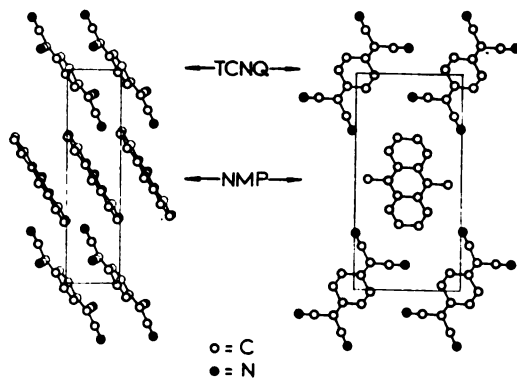
* Неоксидисани комплекси такође садрже у кристалној решетки стубове сачињене од планарних [Pt(C₂O₄)₂] или [Pt(CN)₄] јединки.

3.2.3. Органски једнодимензионални метали

Из ове групе је досад испитано преко стотину једињења. Већина њих се заснива на солима 7,7,8,8-тетрацијанохиноидиметана, (TCNQ), [IV] и његових деривата. Планарни TCNQ поседује четири CN групе услед чијег електрон-привлачећег дејства лако гради моноанијон-радикал⁴⁷. Стога TCNQ гради соли са π донорима као што је напр. 1,4,5,8-тетратиофулвален, (TTF)⁴⁸, [V], са алкалним металима (нпр. K-TCNQ)⁴⁹, као и са органским једињењима која граде катјоне [нпр. N-метилфеназинијум, (NMP)⁵⁰ [VI]].



Доминантан структурни мотив су и овде стубови, изграђени од TCNQ равни, који се простиру у правцу једне од кристалографских оса^{2а}. Ако је и катјон планаран, као напр. у (TTF)(TCNQ)⁵¹ и (NMP)(TCNQ)⁵², тада се паралелно са TCNQ стубовима протежу и стубови катјона (сл. 8).



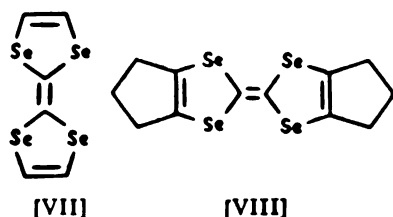
Слика 8. Кристална структура (NMP)(TCNQ), у две пројекције⁵².

Електричне и магнетне особине TCNQ соли првенствено зависе од степена у коме је остварен донорско-акцепторски прелазак електрона са катјона на анијон; ово је могуће проценити електронском¹⁹ и резонантном Раман спектроскопијом⁵³. Материјали у којима је извршен потпун прелазак електрона (нпр. K-TCNQ) показују ниску електричну проводљивост [$\sigma(300\text{ K})=10^{-3}-10^{-5}(\text{ohm cm})^{-1}$], док они у којима је остварен нецелобројан прелазак [нпр. (TTF)(TCNQ)] имају високу проводљивост, металног типа¹⁹ (упоредити одељак 3.1., т. 2).

Најистраженији у целокупној класи једнодимензионалних метала свакако је (TTF)(TCNQ). Његова електрична проводљивост, у правцу стубова,

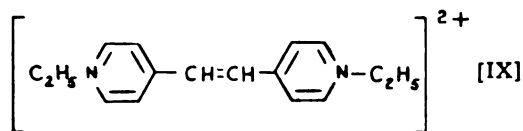
износи око 10^3 (ohm cm)⁻¹, на 300 К, и има негативни температурни коефицијент^{12,54}. Максимум проводљивости се опажа на око 58 К [$\sigma_{\max}/\sigma(300 \text{ K}) = 10-15$], испод чега оштро наступа Peierls-ова трансформација [$\sigma(4 \text{ K}) = 3 \cdot 10^{-7}(\text{ohm cm})^{-1}$]. Проводљивост унеколико варира, зависно од чистоће узорка²⁷: изразита анизотропност система [однос проводљивости у правцу *b* осе (правац простирања стубова) и *a* осе, $\sigma_a/\sigma_b > 10^{-4}$ (на 58 К)^{27,55}] чини проводљивост осетљивом на присуство нечистоћа реда величине неколико ppm; сваки и најмањи дефекат значи прекид континуалности једног од проводничких стубова у кристалу.

Супституисани деривати (TTF)(TCNQ)⁵⁶ не показују знатна побољшања електричне проводљивости. Напредак се постиже тек када се уместо TTF за изградњу радикал-катјона користи неки структурно блиски систем. На пример, 1,4,5,8-тетраселенофулвален (TSeF)⁵⁷, [VII] гради (TSeF)(TCNQ) који има још изразитији метални карактер него (TTF)(TCNQ), што се посебно огледа у нижој температури Peierls-ове трансформације [40 К; $\sigma(40 \text{ K}) \sim 10^4$ (ohm cm)⁻¹]^{57a,58}. Непланарни хексаметилен-1,4,5,8-тетраселенофул-



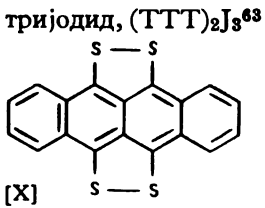
вален, (HMTSF), [VIII] гради (HMTSF)(TCNQ)⁵⁹ [$\sigma(300 \text{ K}) = 2 \cdot 10^3$ (ohm cm)⁻¹], чија проводљивост при хлађењу расте и на око 55 К пролази кроз један широки максимум [$\sigma_{\max}/\sigma(300 \text{ K}) = 3,4$]. Даљим хлађењем проводљивост се нешто смањује [$\sigma(1,5 \text{ K})/\sigma(300 \text{ K}) = 0,3$], али не долази до Peierls-ове трансформације.

Од значаја су и два једињења TCNQ са катјонима који не воде порекло од TTF. Једно је (NMP)(TCNQ) (сл. 8); испод око 50 К то је антиферомагнетни изолатор, између 50 К и 200 К парамагнетни изолатор, а изнад 200 К једнодимензионални метал²⁰ [$\sigma(300 \text{ K}) = 150$ (ohm cm)⁻¹]⁶⁰. Новије једињење је (DEPE)²⁺(TCNQ)₄⁻ [DEPE = 1,2-ди(N-стил-4-пиридинијум)етилен, [IX]], чија електрична проводљивост [$\sigma(300 \text{ K}) = 2 \cdot 10^3$ (ohm cm)⁻¹]



монотно расте са снижавањем температуре; Peierls-ова трансформација се не опажа ни на 0,030 К [$\sigma(0,030 \text{ K})/\sigma(300 \text{ K}) = 3,7$]⁶¹. Још увек није сасвим извесно да ли је овај систем стриктно анизотропан; евентуални дводимензионални карактер би могао објаснити одсуство Peierls-ове трансформације.

Међу системима који се не базирају на TCNQ од значаја су једињења (TTF)_{*n*} (X=Cl, Br, J, SCN, SeCN; 0,5 < *n* < 1,0)⁶² и бис(тетратиотетрацен)



тријодид, $(\text{TTT})_2\text{J}_3$ ⁶³ ($\text{TTT} = [\text{X}]$). Кристална решетка $(\text{TTF})\text{X}_n$ садржи стубове сачињене од TTF равни и ланце аниона који се простиру паралелно стубовима. Материјали добро проводе електричну струју; нпр., прашкасти узорак $(\text{TTF})\text{Cl}_{0,68}$ има $\sigma(300 \text{ K}) = 0,63 \text{ (ohm cm)}^{-1}$ *. Са снижењем температуре σ расте, све до наступања Peierls-ове трансформације⁶².

Кристална решетка $(\text{TTT})_2\text{J}_3$ садржи стубове изграђене од TTT равни (одстојање између суседних равни је $3,32 \text{ \AA}$) и ланце J_3^- јонova, паралелне стубовима (упоредити одељке 3.2.1.1-3)⁶³. У правцу стубова, $\sigma(300 \text{ K}) = 10^3 \text{ (ohm cm)}^{-1}$; са снижењем температуре σ најпре расте, показујући један широки максимум око 60 K [$\sigma_{\text{max}}/\sigma(300 \text{ K}) = 3,3$], а затим лагано опада не подлежући оштрој трансформацији метал — изолатор [$\sigma(4 \text{ K}) = 100 \text{ (ohm cm)}^{-1}$]⁶³.

4. СИСТЕМИ КОЈИ СЕ ОДЛИКУЈУ ПРИСУСТВОМ ЛАНАЦА АТОМА

Код ових материјала анизотропија се остварује постојањем бесконачних ланаца атома, тако да феномен електричне проводљивости више није скопчан са присуством конјугованих планарних молекула. До сада су испитане три групе таквих једињења.

4.1. Системи на бази поли(сумпор нитрида)

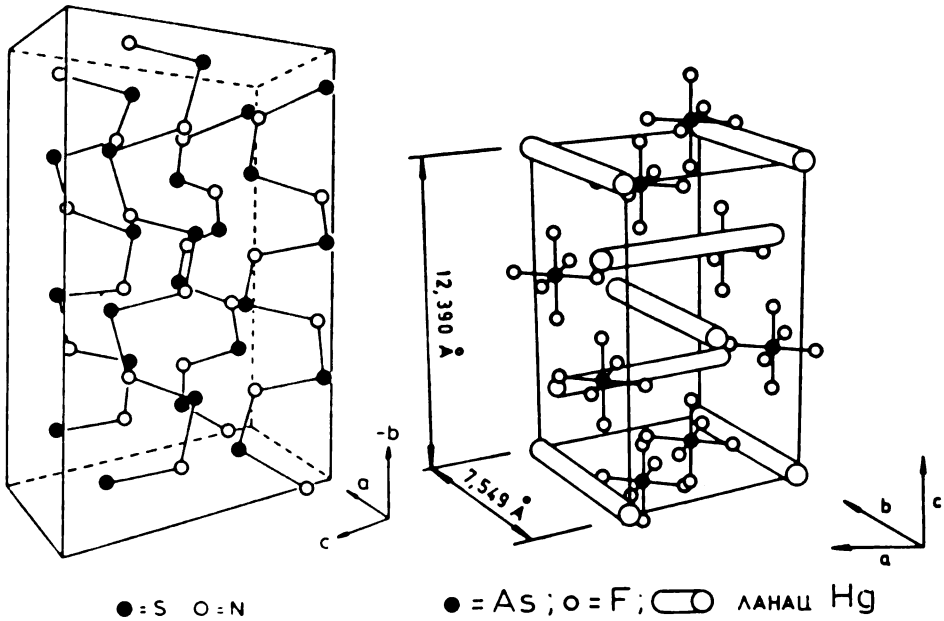
Неоргански полимер поли(сумпор нитрид), или политиазил, $(\text{SN})_x$, представљао је дуги низ година само један лабораторијски куриозитет⁶⁴. Опсежна истраживања отпочела су тек 1973. год. када је утврђено⁶⁵ да $(\text{SN})_x$ веома добро проводи електричну струју. По својим проводничким карактеристикама $(\text{SN})_x$ (и његови деривати) вероватно представља до сада најважнији једнодимензионални материјал⁶⁶.

$(\text{SN})_x$, у кристалном облику, добија се полимеризацијом дисумпор динитрида (S_2N_2)²⁸, на собној температури. У току полимеризације првобитно безбојни материјал поприма плавоцрну боју, постајући парамагнетичан, да би на крају прешао у златно обојене дијамагнетичне кристале $(\text{SN})_x$. Полимеризација у основу обухвата процес²⁸ „отварања квадрата“ квадратних молекула S_2N_2 и њихово повезивање у бесконачне цик-цак ланце $(\text{SN})_x$.

Ланци су планарни и паралелни су равни $(\bar{1}02)$ моноклиничне јединичне ћелије⁶⁷ (сл. 9). Дужина веза (сл. 11) приближно одговара аритметичкој средини дужина једноструке и двоструке S—N везе. Угао α (сл. 11) је у складу са sp^2 хибридацијом атома N , која обухвата две σ S—N везе и слободан пар електрона (у равни ланца) на азоту. Пети валентни електрон азота налази се у p_x атомској орбитали, нормалној на равни ланца. Угао β указује на приближну тетраедарску хибридацију атома S , која обухвата две S—N σ везе у равни ланца и два слободна електронска пара (на сумпору) који леже изнад и испод равни ланца.

* Што значи да је σ дуж осе стубова, тј. у монокристалу, приближно 10^2 — 10^3 пута већа — упоредити одељак 3.2.1.1.

Хиперконјугацијом π типа, настаје једна везујућа интеракција између делимично попуњене p_x орбитале азота и попуњених sp^3 орбитала атома сумпора (у којима се налазе слободни електронски парови); стога веза S—N није стриктно једнострука, него има извесан карактер вишеструке везе. Једанаести



Слика 9. Јединична ћелија $(SN)_x$ ⁶⁶. Слика 10. Јединична ћелија Hg_3AsF_6 ⁷³; положаји Hg атома нису дати, него су само назначени правци простирања одговарајућих ланаца.

валентни електрон, који формално припада свакој SN јединици ланца, налази се у π^* орбитали насталој хиперконјугативном везом. Преклапањем π^* орбитала свих SN јединки у ланцу ствара се метална проводничка врпца⁶⁷.

Присуство ланца даје овом полимеру изглед влакна. Кристали $(SN)_x$ су меки и ковни — у правцу нормалном на влакно⁶⁷.

Монокристал $(SN)_x$ има електричну проводљивост $\sigma(300K) = 3,7 \cdot 10^3$ (ohm cm)⁻¹ која расте са опадањем температуре [$\sigma(10K)/\sigma(300K) = 225$]^{13,67}. Проводљивост је у знатној мери анизотропна, мада се извесна (метална) проводљивост опажа и у правцу нормалном на правац влакана⁶⁸.

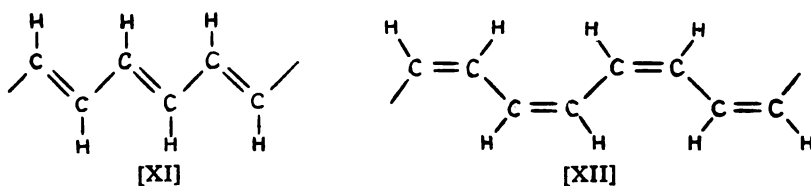
На 0,26 K $(SN)_x$ постаје суперпроводник⁶⁶, што је први случај суперпроводљивости код једнодимензионалних система. $(SN)_x$, дакле, не подлеже Peierls-овој трансформацији. Објашњење лежи у могућности различитих везујућих интеракција између суседних ланаца, чиме се структура стабилизује. Због тога неки сматрају да $(SN)_x$ не спада стриктно у једнодимензионалне, него пре у дво- или чак тро-димензионалне метале⁶⁷.

4.1.1. Парцијално оксидисани њолийиазил, $(\text{SNBr}_{0,4})_x$

Реакцијом $(\text{SN})_x$ са парама брома, на собној температури, настаје једињење $(\text{SNBr}_{0,4})_x$ ¹⁴. Структура продукта се мења у односу на полазни $(\text{SN})_x$ утолико што се дужина b осе (осе простирања ланца S—N) удвостручује; a и c осе остају непромењене. Промена настаје и у електричној проводљивости у правцу простирања ланца која се повећава неких 10 пута: $\sigma(300\text{K})=3,8 \cdot 10^4$ $(\text{ohm cm})^{-1}$ ¹³; то је отприлике 16 пута мање од проводљивости металног бакра (таблица I). Суперпроводљивост се опажа и код $(\text{SNBr}_{0,4})_x$: критична температура (0,26K) се не мења у односу на $(\text{SN})_x$ ^{12,69}. Раманска спектроскопија указује да је бром у $(\text{SNBr}_{0,4})_x$ присутан у облику Br_3^- јона⁶⁹. Разлог повећања проводљивости $(\text{SN})_x$ при оваквој парцијалној оксидацији вероватно лежи у аргументима попут оних под тачком 2 у одељку 3.1.

4.2. Парцијално оксидисани полиацетилен

Полиацетилен полимер $(\text{CH})_x$ могуће је добити у виду превлака (филмова)⁷⁰. Филмови транс-изомера [XI] понашају се као полупроводници, док је цис-изомер [XII] изолатор (таблица III)¹³.



Међутим, када се полимери [XI] и [XII] третирају контролисаним количинама електрон-привлачећих материја, као напр. хлором, бромом, јодом, или AsF_5 , њихова електрична проводљивост се повећава и може се систематски варирати у широком опсегу⁷¹ (таблица III). Треба очекивати

ТАБЛИЦА III

Електрична проводљивост њолийиацетилена и његових деривата^{a,b,c}

Материјал	Проводљивост, σ $(\text{ohm cm})^{-1}$
цис- $(\text{CH})_x$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
транс- $(\text{CH})_x$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
транс- $(\text{CHCl}_{0,02})_x$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
транс- $(\text{CHBr}_{0,05})_x$	$5,0 \cdot 10^{-1}$
цис- $[\text{CH}(\text{JCl})_{0,14}]_x$	$5,0 \cdot 10^1$
транс- $(\text{CHJ}_{0,20})_x$	$1,6 \cdot 10^2$
цис- $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,14}]_x$	$5,6 \cdot 10^2$

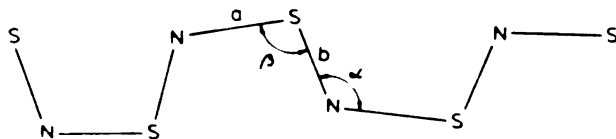
^aЛитературни цитат 13. ^bМерено на узорцима у облику филмова. ^cМерено на 298 K.

да је проводљивост у једном кристалографском правцу знатно већа од вредности у табlici III, где се вредности σ односе на узорке у виду филмова. У том смислу, неки од узорака, напр. цис- $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,14}]_x$, су по проводљивости равни $(\text{SNBr}_{0,4})_x$ (таблица I). Вероватно је да се утицај парцијалне окси-

дације на проводничке карактеристике ових система такође базира на аргументима изнесеним у одељку 3.1.

4.3. Анизотропни молекулски метал Hg_3AsF_6

Hg_3AsF_6 настаје реакцијом између живе и раствора AsF_5 у течном SO_2 ⁷². Октаедарски AsF_6^- јони и линеарни ланци атома живе карактеришу кристалну структуру Hg_3AsF_6 (сл. 10)⁷³. Ланци живе се простиру паралелно a и b осама тетрагоналне јединичне ћелије. Строго узевши, оваква оријентација ланаца



Слика 11. Структурни детаљи ланца $(\text{SN})_x$ ⁶⁷; $a = 1,593(5) \text{ \AA}$; $b = 1,628(7) \text{ \AA}$; $\alpha = 119,9(4)^\circ$; $\beta = 106,2(2)^\circ$.

живе чини Hg_3AsF_6 дводимензионалним материјалом. Атоми живе у јединичној ћелији нису кристалографски уређени, па су на сл. 11 назначени само положаји ланаца, а не и положаји Hg атома у њима. Одстојање између суседних Hg атома у ланцу износи $2,64 \text{ \AA}$; поређења ради, интернуклеарно одстојање у металној живи износи $3,00 \text{ \AA}$.

Hg_3AsF_6 показује знатну електричну проводљивост у сва три кристалографска правца. Ипак, у складу са оријентацијом ланаца Hg , $\sigma(300 \text{ K})$ је 10^2 пута већа у правцу a и b осе него у правцу c осе^{72b,74}. Проводљивост расте са опадањем температуре [$\sigma(4,2 \text{ K})/\sigma(298 \text{ K}) = 10^3$]⁷⁵. На око 4 K се јавља суперпроводљивост, али само у правцу c осе^{69,74}! Ова аномалија је недавно објашњена фазном променом до које долази на $180\text{--}200 \text{ K}$. При овој промени, на површини кристала долази до депоновања металне живе (у правцу c осе), која је онда и разлог опажене суперпроводљивости⁷⁶.

5. ЗАКЉУЧАК

Описани једнодимензионални материјали вероватно представљају претече читаве нове класе органских, неорганских и полимерних супстанци металног карактера. Могућност варијације особина, како синтезом нових једињења тако и хемијском модификацијом постојећих, чини ово подручје истраживања изванредно широким. Потенцијална практична примена, као и доприноси познавању чврстог стања, дају истраживањима одређен значај независно од тога да ли ће она једном резултирати у синтези суперпроводника на собној температури. Треба, међутим, нагласити да, са гледишта степена електричне проводљивости која се реално може очекивати, будућност једнодимензионалних метала лежи, према неким теоријским проценама⁶⁹, првенствено у системима изграђеним на бази σ -веза уз делокализацију π -типа (напр. полимерни материјали из одељка 4).

ИЗВОД

Дат је преглед области једнодимензионалних материјала који су подељени у две групе. У првој су разматрани материјали чији је доминантан структурни мотив присуство бесконачних стубова изграђених од планарних молекула. Изложени су фактори од којих зависи степен металног карактера ових система, посебно критична улога нецелобројног формалног оксидационог стања. У другој групи су приказани молекулски метали који се одликују присуством ланаца атома у својој кристалној решетки. Посебан нагласак је стављен на структуру и особине поли(сумпор нитрида).

SUMMARY

ONE-DIMENSIONAL MATERIALS

ĐORĐE R. STOJAKOVIĆ

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

The field of one-dimensional materials is reviewed, divided into two groups. The first includes materials in which the dominant structural motif is a presence of infinite stacks built of planar molecules. Described are the factors determining the extent of metallic character in these systems; the crucial role of the non-integral formal oxidation number is stressed in particular. The second group features those molecular metals that contain chains of atoms in their crystal lattice. The structure and properties of poly(sulphur nitride) are given a special emphasis. 115 references.

(Received 19 December 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134 A**, 1416 (1964)
2. a) J. H. Perlstein, *Angew. Chem.*, **89**, 534 (1977); b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.*, **20**, 1 (1976); c) E. P. Goodings, *Chem. Soc. Rev.*, **5**, 95 (1976); d) A. D. Yoffe, *Nature*, **259**, 171 (1976); e) H. J. Keller, „*Low-dimensional Cooperative Phenomena*“, Plenum Press, New York, 1975; f) L. V. Interrante, „*Extended Interactions Between Metal Ions in Transition Metal Complexes*“, American Chemical Society Symposium Series, Vol. 5 1974; g) A. F. Garito, A. J. Heeger, *Accounts Chem. Res.*, **7**, 232 (1974); h) I. F. Shchegolev, *Phys. Stat. Sol.* (a), **12**, 9 (1972)
3. a) D. Davis, H. Gutfreund, W. A. Little, *Phys. Rev. B*, **13**, 4766 (1976); b) Z. G. Soos, D. J. Klein, „*Molecular Associations*“, Academic Press, New York 1975, Ch. 1; c) Z. G. Soos, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 121 (1974); d) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Letters*, **29**, 277 (1974)
4. „*Handbook of Chemistry and Physics*“, 55th Ed., Chemical Rubber Co. Press, Cleveland, Ohio, 1973
5. „*Lange's Handbook of Chemistry*“, 10th Ed., McGraw-Hill, New York 1967
6. „*International Critical Tables*“, McGraw-Hill, New York 1927, Vol. II
7. F. Gutman, L. E. Lyons, „*Organic Semiconductors*“, John Wiley and Sons, New York 1967
8. T. J. Marks, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, u štampi
9. T. E. Phillips, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7734 (1977)
10. H. R. Zeller, A. Beck, *J. Chem. Phys. Solids*, **35**, 77 (1974)
11. C. S. Schramm, D. R. Stojaković, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *Science*, **200**, 47 (1978)

12. G. A. Thomas, D. E. Schafer, F. Wudl, P. M. Horn, D. Rimai, W. J. Cook, D. A. Glocker, M. J. Skove, C. W. Chu, *Phys. Rev. B*, **13**, 5105 (1976)
13. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978)
14. B. G. Street, W. D. Gill, R. H. Geiss, R. L. Greene, J. J. Mayerle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 407 (1977)
15. C. Kittel, „*Introduction to Solid State Physics*“, 5th Ed., John Wiley and Sons, New York 1976, Ch. 7 and 12.
16. R. Parks (Ed.), „*Superconductivity*“, Marcel Dekker, New York 1969, Vols. I and II
17. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **106**, 162 (1957); **106**, 1175 (1957)
18. a) В. Л. Гинсбург, *Усп. физ. наук*, **101**, 185 (1970); б) Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель *Усп. хим.*, **41**, 2132 (1972)
19. J. B. Torrance, B. A. Scott, F. B. Kaufman, *Solid State Commun.*, **17**, 1369 (1975)
20. H. M. Rosenberg, „*The Solid State*“, Clarendon Press, Oxford 1975, Ch. 8—9
21. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc., Ser. A.*, **276**, 238 (1963); **277**, 237 (1963); **281**, 401 (1964)
22. N. Mott, „*Metal-insulator Transitions*“, Barnes and Noble Books, New York 1974, Ch. 4
23. C. J. Schramm, R. P. Scaringe, D. R. Stojaković, B. M. Hoffman, T. J. Marks, J. A. Ibers, u pripremi
24. D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1301 (1974)
25. R. E. Peierls, „*Quantum Theory of Solids*“, Oxford University Press, London 1955, p. 108
26. H. L. Schlaefler, G. Gliemann, „*Basic Principles of Ligand Field Theory*“, Wiley-Interscience, New York 1969, Ch. 4
27. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, 1125 (1973)
28. M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3844 (1976)
29. A. I. Popov, „*MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry*“, Series one, University Park Press, Baltimore 1972, Vol. 3, Ch. 2
30. a) B. B. Johnson, W. L. Peticolas, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **27**, 465 (1976); б) J. Tang, A. C. Albrecht, „*Raman Spectroscopy*“, Plenum Press, New York 1970, Vol. 2, Ch. 2
31. T. C. Gibb, „*Principles of Mössbauer Spectroscopy*“, Chapman and Hall, London 1976
32. T. J. Marks, D. F. Webster, S. L. Ruby, S. Schultz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 444 (1976)
33. J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojaković, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 288 (1977)
34. a) W. R. Scheidt, W. Dow, *Ibid.*, **99**, 1101 (1977), and references therein; б) J. F. Kirner, W. Dow, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **14**, 1685 (1976), and references therein; в) W. E. Bennett, D. E. Broberg, N. C. Baenziger, *Ibid.*, **12**, 930 (1973), and references therein
35. a) R. Taube, *Pure Appl. Chem.*, **38**, 427 (1974); б) H. Eckert, I. Ugi, *Angew. Chem.*, 847 (1975); в) H. Eckert, I. Ugi, *J. Organometal. Chem.*, **118**, C59 (1976)
36. J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **15**, 2357 (1976); **16**, 957 (1977)
37. a) A. Gleizes, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3545 (1975); б) M. A. Cowie, A. Gleizes, G. W. Grynkewich, D. W. Kalina, R. P. Scaringe, R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, T. J. Marks, J. A. Ibers, u pripremi; в) H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, J. Weiss, *Acta Cryst.* **B31**, 2357 (1975); д) L. D. Brown, D. W. Kalina, T. J. Marks, J. A. Ibers, u pripremi
38. D. W. Kalina, M. McClure, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, u pripremi
39. a) K. Krogmann, *Angew. Chem.*, **81**, 10 (1969); б) A. J. Schultz, A. E. Underhill, J. M. Williams, *Inorg. Chem.*, **17**, 1313 (1978)
40. a) J. M. Williams, P. L. Johnson, A. J. Schultz, C. C. Coffey, *Inorg. Chem.*, **17**, 834 (1978); б) P. L. Johnson, A. J. Schultz, A. E. Underhill, D. M. Watkins, D. J. Wood, J. M. Williams, *Ibid.*, **17**, 839 (1978)
41. J. M. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 651 (1976)
42. K. D. Keefer, D. M. Washecheck, N. P. Enright, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 233 (1976)
43. J. M. Williams, J. L. Petersen, H. M. Gerdes, S. W. Peterson, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1079 (1974)
44. K. Krogmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **358**, 97 (1968)
45. A. H. Reis, Jr., S. W. Peterson, S. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7839 (1976)
46. a) R. L. Musselman, J. M. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 186 (1977); б) R. K. Brown, J. M. Williams, *Inorg. Chem.*, **17**, 2607 (1978); в) H. J. Keller, Ed., *NATO Adv. Study Inst., Ser. B*, 7 (1975); *Ibid.*, 25 (1977); д) G. D. Stucky, A. J. Schultz, M. J. Williams, *Annual Rev. Mater. Sci.*, **7**, 323 (1977); е) J. M. Williams, *Ferroelectrics*, **16**, 135 (1977)

47. D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962); L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *Ibid.*, **84**, 3374 (1962)
48. D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garret, N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2258 (1971); F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453 (1970)
49. I. Shirotani, N. Sakai, *J. Solid State Chem.*, **18**, 17 (1976)
50. L. R. Melby, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1448 (1965)
51. T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 471 (1973)
52. C. J. Fritchie, *Acta Cryst.*, **20**, 892 (1966)
53. T. J. Kistenmacher, M. Rossi, C. C. Chiang, R. P. Van Duyne, T. Cape, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1958 (1978)
54. P. Day u citatu 2e, str. 195
55. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973)
56. R. C. Wheland, J. L. Gillson, *Ibid.*, **98**, 3916 (1976)
57. a) E. M. Engler, V. V. Patel, *Ibid.*, **96**, 7376 (1974); b) M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **41**, 882 (1976)
58. S. Etemad, T. Penney, E. M. Engler, B. A. Scott, P. E. Seiden, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 741 (1975)
59. A. N. Bloch, D. O. Cowan, K. Bechgaard, R. E. Pyle, R. H. Banks, T. O. Poehler, *Ibid.*, **34**, 1561 (1975)
60. a) I. B. Coleman, J. A. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. (B)*, **7**, 2122 (1973); b) M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Ibid.*, **10**, 1298 (1974); c) H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1373 (1975); d) B. Morosin, *Phys. Lett.*, **A53**, 455 (1975)
61. G. J. Ashwell, D. D. Eley, M. R. Willis, *Nature*, **259**, 201 (1976)
62. a) B. A. Scott, F. B. Kaufman, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4342 (1976); b) R. B. Somoano, A. Gupta, V. Hadek, M. Novotny, M. Jones, T. Datta, R. Deck, A. M. Hermann, *Phys. Rev. (B)*, **15**, 595 (1977)
63. L. C. Isett, E. A. Perez-Albuerne, *Solid State Commun.*, **21**, 433 (1977)
64. a) F. P. Burt, *J. Chem. Soc.*, 1171 (1910); b) M. Goehring, D. Voigt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **285**, 181 (1956); c) M. Goehring, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **10**, 437 (1956); d) M. Becke-Goehring, *Inorg. Synth.*, **6**, 123 (1960); e) P. L. Kronick, H. Kaye, E. F. Chapman, S. B. Mainthia, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2235 (1962)
65. a) V. V. Walatka, Jr., M. M. Labes, J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1139 (1973); b) C. Hsu, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4640 (1974)
66. R. L. Greene, G. B. Street, L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 577 (1975)
67. C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6358 (1975)
68. A. A. Bright, M. J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, C. M. Mikulski, A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 612 (1975)
69. *Chemical and Engineering News*, 4. juli 1977, p. 14
70. a) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.*, **2**, 231 (1971); b) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Ibid.*, **4**, 460 (1973); c) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **12**, 11 (1974); **13**, 1943 (1975); d) M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polym. Sci.*, **51**, S-26 (1961)
71. a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977); b) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977)
72. a) I. D. Brown, B. D. Cutforth, C. G. Davis, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.*, **52**, 791 (1974); b) B. D. Cutforth, W. R. Datars, A. Van Schyndel, R. J. Gillespie, *Solid State Commun.*, **21**, 377 (1977)
73. A. J. Schultz, J. M. Williams, N. D. Miro, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Inorg. Chem.*, **17**, 646 (1978)
74. a) C. K. Chiang, R. Spal, A. Denenstein, A. J. Heeger, N. D. Miro, A. G. MacDiarmid, *Solid State Commun.*, **22**, 293 (1977); b) R. Spal, C. K. Chiang, A. Denenstein, A. J. Heeger, N. D. Miro, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 650 (1977)
75. a) B. D. Cutforth, W. R. Datars, R. J. Gillespie, A. Van Schyndel, *Adv. Chem. Ser.*, **No 150**, 56 (1976); b) G. A. Scholtz, W. R. Datars, D. Chartier, R. J. Gillespie, *Phys. Rev. (B)*, **16**, 4209 (1977)
76. W. R. Datars, A. Van Schyndel, J. S. Lass, D. Chartier, R. J. Gillespie, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1184 (1978).

ПРЕГЛЕД — REVUE

НОВИ УГЉЕНИЧНИ МАТЕРИЈАЛИ

С.ЛОБОДАН Н. МАРИНКОВИЋ

*Лабораторија за материјале, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522,
11001 Београд*

(Примљено 8. новембра 1978)

1. Увод
2. Дефиниција карбона и његове особине
3. Пиролитички карбони
4. Високооријентисани пиролитички графит
5. Утицај присуства страних елемената на особине пирокарбона
 - 5.1. Систем угљеник — бор
 - 5.2. Систем угљеник — силицијум
 - 5.3. Систем угљеник — титан
 - 5.4. Систем угљеник — фосфор
 - 5.5. Систем угљеник — уран
 - 5.6. Закључак
6. Угљенична влакна са високим механичким карактеристикама
 - 6.1. Физичко-хемијски процеси при производњи угљеничних влакана полазећи
PAN
 - 6.2. Стабилизација структуре PAN третирањем сумпордиоксидом
 - 6.3. Добијање угљеничних влакана из смоле
 - 6.4. Примена влакана са високим механичким карактеристикама
7. Угљенични текстил
8. Стакласти карбони
9. Остали нови угљенични материјали

1. УВОД

Графит спада у материјале који се већ дуго и веома много користе за веома различите сврхе¹⁻³. Разне примене графита одражавају његове особине. Тако је примена графита као чврстог мазива последица његове слојевите структуре; примена за електроде за разне индустријске електрохемијске процесе је заснована на особинама графита да добро проводи струју и да је хемијски инертан; примена као модератора у нуклеарним реакторима је омогућена погодним модераторским особинама и малим ефикасним пресеком за апсорпцију неутрона; бројне примене графита као високотемпературског материјала заснивају се на особинама као што су висока температура сублимације (3700°), мала густина и побољшавање механичких особина са температуром.

Напредак технике је довео и до развоја нових материјала. Данашња техника је достигла степен развоја на коме се компоненте уређаја излажу оштрим утицајима — веома високим или изразито ниским температурама, великим механичким напрезањима и јаким корозивним и ерозионим дејствима. У таквим условима низ добро познатих традиционалних материјала не може

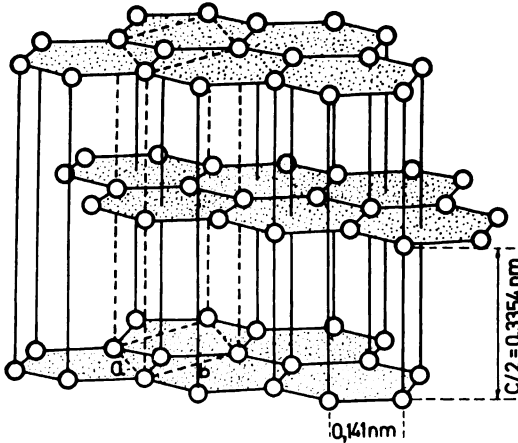
да се употреби, па су разумљиви појачани напори да се произведу нови материјали чије би особине омогућиле рад и под тим условима.

Међу савременим материјалима чији је развој изузетно динамичан у последње време, истакнуто место заузима група материјала који су изграђени потпуно или делимично од кристала или кристалита чистог угљеника са структуром која је у основи структура графита, али са више или мање бројним и разноврсним дефектима. Због велике разноврсности особина оваквих материјала и чињенице да се њихова структура често знатно разликује од структуре графита, уместо термина *графит* користи се термин *карбон*.

2. ДЕФИНИЦИЈА КАРБОНА И ЊИХОВЕ ОСОБИНЕ

Под карбонима се, дакле, подразумевају сви чврсти материјали од чистог (>95%) угљеника са кристалима односно кристалитима чија је структура више или мање слична структури графита. Под термином графит се подразумевају само чврсти материјали од чистог угљеника са кристалима чија је структура готово идеална структура графита, односно који садрже мали број структурних дефеката.

Према напред реченом јасно је да у карбоне спада и низ традиционалних угљеничних материјала.



Сл. 1. Структура графита са назначеном (испрекиданом линијом) елементарном ћелијом и међуатомским растојањима

Структура идеалног графита је приказана на сл. 1. Ова структура је условљена особиним валентних електрона угљениковог атома да комбиновањем једне s и две p орбите остваре три чврсте међусобно еквивалентне „хибридне“ σ -везе које се налазе у истој равни и заклапају међусобно углове од 120° . За разлику од ових чврстих ковалентних веза помоћу којих су изграђени угљенични слојеви у графиту, електронски облаци преосталих p -електрона који имају максималну густину у равни управној на раван σ -веза, остварују слабе π -везе међу слојевима. Енергија оваквих вандервалсовских веза међу слојевима је $16,7 \text{ kJ/mol}$ ⁴, док је енергија веза C—C унутар слоја 477 kJ/mol ⁵. Захваљујући великој покретљивости делокализованих π -електрона унутар слоја, за графит се може рећи да има семиметалне особине. Ове собине

се добро описују моделом димензионалног електронскога гаса, са енергетским нивоима π -електрона који чине две непрекидне траке — валентну и проводну. Траке се додирују и нешто прекривају, а положај Fermi-јевог нивоа је на месту додира. Код карбона који се могу графитизовати је ситуација слична, с тим што су траке раздвојене, а положај Fermi-јевог нивоа је унутар валентне траке, пошто је део електрона везан на дефектима⁶⁻⁸.

Последица слојевите структуре графита је изванредно велика анизотропија његових особина паралелно односно управно на равни угљеничних слојева. Важна особина графита, која произилази из слабих веза међу угљеничним слојевима, јесте релативно лако нарушавање структуре и настајање дефеката паковања (Т — дефеката), до којих долази нпр. клизањем једног слоја у односу на суседе, тако да слојеви остају међусобно паралелни, али се њихово растојање нешто повећа због одсуства правилности у положају атома једног слоја у односу на друге. У вези са постојањем ових дефеката је и дефиниција „степен графитизације“ као вероватноће P_1 да ће два суседна слоја бити у међусобном положају као у графиту. Пошто присуство Т-дефеката повлачи за собом повећање међусобног растојања, степен графитизације се најчешће израчунава из средњег растојања међу слојевима које се једноставно одређује уз помоћ рендгенске дифракције.

Неки аутори⁹ сматрају да се слојеви могу међусобно поставити у положај као у графиту само уколико се сами налазе у одређеном стању и уводе „индекс графитизације“ \bar{g} који представља фракцију оваквих слојева. $P_1 = \bar{g}^2$ (као вероватноћа да ће се два оваква слоја наћи један поред другог), а \bar{g} се може израчунати из мереног међуслојног растојања $d_{(002)}$ уз помоћ релације

$$0,3354 \bar{g} + 0,344 (1 - \bar{g}) = d_{(002)},$$

$$\text{или } \bar{g} = \frac{0,344 - d_{(002)}}{0,0086},$$

где је 0,3354 растојање (у nm) између слојева угљеника у графиту, а 0,344 nm је растојање између слојева у тзв. турбостратичној структури (нпр. у петрол-коксу термички третираном до 1000).

Не улазећи у детаљно набрајање и описивање осталих типова дефеката, могу се навести као дефекти који се често јављају у карбонима:

- дефекти на границама кристала који, због чињенице да се често ради о великом броју веома ситних кристалита, могу имати велики значај. Валентне везе угљеникових атома на границама слојева се засићују било везивањем са одговарајућим атомима из суседних кристалита или, уколико се дати слој не налази у истој равни са суседним, везивањем са присутним страним атомима или атомским групама, нпр. Н, —ОН, =О, —О—.
- Значајни су и дефекти изомерних веза који потичу од присуства атома угљеника чије је хибридизација sp^3 (а не sp^2 као у графиту). Такви атоми теже да се распореде у деформисаној решетки (каква се среће код неких једињења графита, нпр. код графит-оксида).

Сада се могу сумирати чињенице који условљавају поменућу велику разноврсност угљеничних материјала:

Структурне особености графита и карбона чине да кристали (кристали) обично имају облик плочнице, тј. њихове димензије у правцима пара-

лелним са равни угљеничних слојева су знатно веће од димензија у правцу управном на равни слојева. Из овога произилази релативно лако „паковање“ кристалита, тј. релативно велика тенденција да се узајамно оријентишу тако да им слојеви буду паралелни. Особине датог угљеничног материјала ће, с обзиром на поменуту анизотропију појединих кристалита, веома много зависити од степена преференцијалне оријентације и биће утолико ближе особинама појединих кристалита уколико је њихова преференцијална оријентација већа.

Разуме се да ће особине материјала зависити још и од димензија кристалита, њихових међусобних контаката и присуства разних дефеката.

Најзад, особине материјала код којих су атоми угљеника са хибридизацијом sp^3 присутни у већем броју, биће веома различите од особина материјала код којих таквих веза нема.

У даљем тексту је дат кратак преглед значајних нових угљеничних материјала.

3. ПИРОЛИТИЧКИ КАРБОНИ

Материјали добијени пиролизом гасовитих угљоводоника и таложењем угљеника на подлози загрејаној до високе температуре ($1200\text{—}2300^\circ$) су познати под називом пиролитички карбони или пирокарбони (такође се понекад налази на назив пиролитички графит или пирографит).

Особине пирокарбона мало зависе од полазне супстанције, а одређене су условима депоновања, у првом реду температуром. Иако се особине пирокарбона добијених на разним температурама доста разликују, заједничко за све температуре је висока преференцијална оријентација кристалита, турбо-стратична структура (одсуство тродимензионалне уређености) и непропустљивост за флуиде.

Висока преференцијална оријентација кристалита, тј. чињеница да је претежан број кристалита постављен тако да су њихове базисне равни (равни слојева) паралелне (или скоро паралелне) површини депоновања, чини да су особине пирокарбона веома различите у правцима паралелним безисним равнима и управно на ове.

Механизам реакција које се одигравају у процесу депоновања пирокарбона био је предмет већег броја радова¹⁰⁻¹⁴.

При термичком разлагању угљоводоника долази до настајања карбона било на зиду реактора или у гасној фази (чађ). Најчешће се оба процеса одигравају једновремено, а од услова рада зависи који ће од њих преовлађивати. Palmer^{10,11} претпоставља да су исте молекулске врсте одговорне за формирање чађи и депозита на зиду реактора, а да морфологија и структура депозита зависе од резултата такмичења дифузије разних атомских врста према зиду и кинетике реакција у гасној фази које производе кристална језгра. Ова претпоставка је сагласна са већином радова који се односе на настајање пирокарбона¹¹⁻¹³. Најновији радови из ове области¹⁴ потврђују ову претпоставку и закључују да реакције у гасној фази дају полициклична ароматична једињења која се кондензују у капи и затим при пиролизи претварају у чврсте честице на зиду реактора или већ у гасној фази. Аутори сматрају да овај механизам важи без обзира на полазни угљоводоник.

Брзина депоновања расте линеарно са температуром, тако да се при ниској температури таложње врши споро па је густина производа висока (блиска теоријској) као и преференцијална оријентација кристалита¹⁵. Међутим, због одсуства површинске дифузије, кристалити су веома ситни и тродимензионална уређеност не постоји (степен графитизације $P_1=0$), а напрезања у решетки су велика.

Са порастом температуре депоновања брзина депоновања расте док је улога површинске дифузије још увек мала, тако да настали производ има све нижу густину и преференцијалну оријентацију. Даљи пораст температуре депоновања доводи до повећања улоге површинске дифузије, па стога после минимума густине и преференцијалне оријентације који се јвљају на 1500—1700^{13,15,16}, ове особине почињу да расту уз једновремени пораст степена графитизације.

Пирокарбон се већ дуже времена индустријски производи у облику масивних плоча дебљине и до 15 mm и у разним другим облицима. За ту сврху се по правилу користи висока температура депоновања (обично 2100—2200). Особине оваквог високотемпературског пирокарбона су наведене у таблици I.

Из таблице I се може видети да је топлотна проводљивост високотемпературског пирокарбона паралелно слојевима слична оној код бакра, док се у правцу управом на слојеве може упоредити са ZrO_2 (додуше тек за температуру изнад 300).

Затезна чврстоћа пирокарбона (и карбона уопште) расте са температуром до 2650 када достиже максималну вредност која је скоро троструко већа од вредности на собној температури; на 3000° затезна чврстоћа је упола мања него на собној температури.

ТАБЛИЦА I

Особине високојтемпературског пирокарбона

	Паралелно слојевима //	Управно на слојеве ⊥	Анизотропија ⊥///
Електрична отпорност, μΩ cm	200—400	50 000 — 500 000	100—1000
Коефицијент топлотне проводности, $w, cm^{-1} K^{-1}$	3,8—5	0,02—0,07	50—200
Коефицијент термичког ширења, K^{-1}	~0	$23 \cdot 10^{-6}$	
Чврстоћа на савијање GPa		0,24	
Затезна чврстоћа, GPa	0,12		
Притисна чврстоћа, GPa	0,10	0,35	
Густина, g/cm ³		2,15—2,23	
Пермеабилност	Потпуно импермеабилан — не може се констатовати истицање хелијумским детектором		

Прва и свакако највећа примена пирокарбона је за млазнике и чеоне површине ракета, где слој овог материјала једновремено ефикасно распростира топлоту и спречава загревање материјала који се налази испод слоја пирокарбона. Веома је значајна за ову примену и ерозиона отпорност пирокарбона (⊥).

Друга значајна примена је за покривање ситних куглица нуклеарног керамичког горива, где слој пирокарбона спречава излажење физионих гасова.

Новија примена овог материјала је у интраваскуларној протетици где су битне његове особине чврстоћа, отпорност на хабање и инертност у корозивној средини тела.

4. ВИСОКООРИЈЕНТИСАНИ ПИРОЛИТИЧКИ ГРАФИТ

Пошто у пирокарбонима постоји висока преференцијална оријентација кристалита, од њих се погодним третирањем може добити материјал који се структуром и особинама приближује монокристулу графита. Да би се ово постигло, високотемпературски пирокарбон се подвргава једновременом дејству високе температуре (обично 2800—3000°) и притиска (20 МПа) управно на равни слојева. Под таквим условима се кристалити пирокарбона узајамно још боље оријентишу, спајају се у веће кристале и њихова тродимензионална уређеност постаје приближно као у монокристулу графита (елиминишу се Т-дефекти). Графит који се на тај начин добија није монокристал, већ се састоји из већег броја крупних кристала (просечна величина у правцу паралелном слојевима 300 μm , а управно на слојеве 100 μm) који су веома добро узајамно оријентисани¹⁷.

Особине високооријентисаног пирографита су веома блиске особинама монокристала графита. Његова главна примена је за сада органичена на монокроматоре за рендгенске и неутронске дифрактометре, где се користи веома висока преференцијална оријентација кристала, као и висока рефлективност графита.

5. УТИЦАЈ ПРИСУСТВА СТРАНИХ ЕЛЕМЕНАТА НА ОСОБИНЕ ПИРОКАРБОНА

Присуство страних елемената у гасној фази за време депоновања може да утиче на процес депоновања као и на структуру пирокарбона. Присутни страни елемент може такође да се угради у решетку пирокарбона супституционо или интерстицијално или да, нарочито код веома структурно неуређених карбона, буде везан на границама кристалита.

Постоје бројни подаци који упућују на закључак да присуство водоника и хлора утиче на структуру карбона променом реакција пиролизе. Водоник успорава депоновање пирокарбона и потискује формирање чађи¹³, док хлор повећава брзину депоновања и ефикасност и знатно мења структуру депонованог карбона¹⁸. С друге стране, на процес пиролизе не утиче присуство инертног гаса. Према Grisdale-у и сарадницима¹⁹ депоновање зависи само од парцијалног притиска угљоводоничног гаса, а особине пирокарбона су исте без обзира да ли је угљоводонични гас у комори за пиролизу чист или разблажен инертним гасом (Не или Ar).

Од посебног интереса је утицај присуства у реакционој смеси једињења која садрже елементе који се могу уградити у кристалну решетку карбона. Ефекти до којих притом долази могу бити тројаки²⁰:

1. Промена електронских особина карбона;

2. Утицај на процес графитизације (позитивна или негативна „катализа“);
3. Утицај на хемијско стање површине карбона.

На уграђивање елемената у структуру пирокарбона ћемо се посебно задржати.

5.1. Систем угљеник - бор

Овај систем је био предмет испитивања многих истраживача и вероватно је најбоље проучен. Више истраживача^{19,21-23} је констатовало да бор побољшава графитизацију пирокарбона и сматра да атоми В могу да буду присутни у супституционим интерстицијалним положајима решетке карбона.

Истраживања пирокарбона са садржајем В до 3%, депонованих на 1400—1650°^{24,25}, довела су до закључка да се В уграђује и супституционо и интерстицијално и да његово супституционо уграђивање побољшава графитизацију (смањује се међуслојно растојање, повећавају се димензије кристалита, побољшава њихова преференцијална оријентација, а ове структурне промене имају за последицу и повећање густине). Присуство В у интерстицијалним положајима има супротан ефект. Супституциона растровљивост је ограничена на око 1% под овим условима. При депоновању се присутни В уграђује једновремено и у супституционе и у интерстицијалне положаје, при чему је супституционо уграђивање у почетку фаворизовано.

Испитивање ефеката термичког третирања до 1820°²⁵ је показало да се садржај В у пирокарбону смањује до вредности 0,6—0,9%, што су²² једновремено и вредности супституционо уграђеног В, пошто слабије везан интерстицијални В испарава при термичком третирању на овој температури. При термичком третирању долази до извесног даљег побољшања степена графитизације и величине кристалита, али су ефекти мали, док је утицај термичког третирања на преференцијалну оријентацију кристалита једва приметан.

Резултати других аутора за температуру депоновања од 2000°²³ су дали такође око 1% као границу супституционе растворљивости В.

Електронске особине пирокарбона са супституционим В су такође широко испитиване, у првом реду мерењем галваноманетних и магнетних особина²⁰. Најважнији резултат ових испитивања је свакако да се Fermi-јев ниво карбона снижава са порастом концентрације В, тако да 1% В снижава Fermi-јев ниво за око 0,1 eV. Овакав закључак је (квалитативно) у складу са очекивањима пошто атом В има један електрон мање од угљеника и његово уграђивање на место угљеника не даје допринос у π -електронима, па се В понаша као акцептор електрона.

5.2. Систем угљеник - силицијум

У првим радовима о овом систему помоћ депоновања из гасне фазе^{26,27} дати су резултати истраживања пирокарбона са малим садржајем Si добијеног депоновањем на 2100, где је констатовано побољшавање особина пирокарбона до 0,1% Si.

Опсежна истраживања овог система извршила је група југословенских истраживача и резултати су објављени у више радова²⁸⁻³³. Пирокарбон је

депонован на разним температурама у температурском интервалу 1160—1630° из смеше CH_4 — SiCl_4 при тоталном притиску 50—200 тора и са садржајем SiCl_4 у гасној смеси 2—75%. Констатовано је да је производ пиролизе у свим случајевима пирокарбон који садржи Si. Максималан садржај Si од 10 до 14% је нађен при температури од 1300°. При вишим температурама се максимална садржај Si нагло смањује и на 1600° износи свега око 0,3%.

Присуство SiCl_4 у гасној фази повећава брзину депоновања. Тај ефект је веома изразит на ниској температури где се брзина депоновања повећава 4—5 пута. Најнижа температура при којој је могла да се мери брзина разлагања гаса била је 1160°, док је при 1120° брзина депоновања била немерљиво ниска. Овај резултат се може упоредити са израчунатом температуром од око 930° при којој слободна енергија реакције SiCl_4 са CH_4 (израчуната из вредности ΔH и ΔS) постаје негативна.

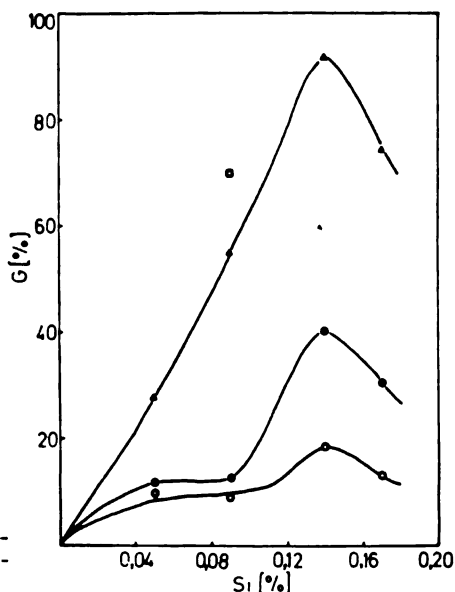
Испитивање понашања особина депонованог пирокарбона (густине, величине кристалита, преференцијалне оријентације, садржаја графитне компоненте добијеног из испитивања кинетике оксидације засићеним раствором $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у H_2SO_4) у функцији садржаја Si показује да се јављају максимуми ових особина за концентрацију Si у близини 0,2%, што је квалитативно слично са понашањем нађеним за систем C—B. Међутим, ефекти су код система C—Si знатно мањи. Као и за систем C—B и овде се резултати могу објаснити претпоставком да атоми Si улазе у решетку карбона формирајући супституциони чврст раствор при чему максимална концентрација Si у чврстом раствору одговара концентрацији при којој се јављају максимуми особина. При тој концентрацији се јављају такође и крупнији кристали графита, што је констатовано електронском дифракцијом.

Испитивања расподеле Si^{30} и микротврдоће³¹ су показала да се нуклеација и раст пирокарбона који садржи малу и равномерно распоређену концентрацију Si (која по претпоставци улази у чврст раствор) врши слично као и код чистог пирокарбона. Међутим, код више просечне концентрације Si и при температури депоновања 1500°, на више места се јављају и укључци β -SiC који служе као језгра из којих расту (у облику врло крупних купа) слојеви пирокарбона са концентрацијом Si која постепено опада са растом слоја. Према томе, ту се јављају две структуре: структура чврстог раствора и структура пирокарбона са већом (и неравномерном) концентрацијом Si који расте из укључака β -SiC. Вероватно је да су укључци настали из капи чистог Si које су затим реаговале са угљеником (тачка топљења Si је 1420°). При нижим температурама је SiC равномерно распоређен у депонованом пирокарбону и присутан је у облику веома финих кристала.

Настављајући истраживања овог система, у новијем раду³² је припремљен пирокарбон са малим садржајем Si на температури 1600°, пошто производ формиран на овој температури задржава само малу концентрацију Si па су сметње од присуства SiC искључене. Поред тога, извршена су и испитивања добијеног пирокарбона термичким третирањем на 2000—2500°. Прецизнијим рендгенодифракционим испитивањима је нађено да пирокарбон са Si, за разлику од чистог пирокарбона, садржи две фазе од којих једна одговара „нормалном“ пирокарбону, а друга (скоро) идеалном графиту. Садржај графитне фазе расте са садржајем Si до максимума код 0,14% Si где износи око 24%.

Особине пирокарбонске фазе се побољшавају са порастом садржаја Si до максимума при истој концентрацији Si.

Термичко третирање пирокарбона са Si доводи до битног пораста садржаја графитне фазе, при чему ефект термичког третирања расте са температуром третирања и са садржајем Si до максимума код 0,14% Si (сл. 2). Тај ефекат је веома изразит, тако да се за 0,14% Si после термичког третирања на 2300 добија готово чист графит (92% графитне фазе).



Сл. 2. Садржај графитне фазе у функцији почетног садржаја Si за термички третиран и нетретиран пирокарбон који садржи Si.

Међуслојно растојање обеју фаза остаје углавном непромењено при термичком третирању, док се привидна густина и преференцијална оријентација кристалита мало мењају, а величина кристалита се мења на сличан начин као и садржај графитне фазе.

У заједничком истраживању извршеном у Институту „Борис Кидрич“ и Центру Paul Pascal (Француска)³³ испитиване су галваномagnetне и magnetне особине порокарбона са Si, депонованог на 1600°. Нађено је да је Hall-ов коефицијент позитиван и расте у присуству Si са максимумом на око 0,1% Si. Слично понашање показује и Hall-ова покретљивост. Са порастом температуре обе особине показује ниже вредности. Магнетоотпорност мерена на собној температури је негативна за чист пирокарбон, али постоје позитивна изнад 0,05% Si; при ниским температурама је негативна и мала у свим случајевима. Анизотропија дијамагнетске сусцептибилности је виша на нижој температури и расте са концентрацијом Si до максимума на око 0,1% Si. Праћена је и промена магнетских особина при термичком третирању до 2500°. Добијени резултати показују да су носиоци наелектрисања шупљине, а не електрони. Смањење концентрације носилаца са порастом садржаја Si, изведено из пораста Hall-овог коефицијента, представља индикацију малог пораста Fermi-јевог нивоа. Други резултати сугеришу смањење броја структурних дефеката код пирокарбона са Si.

5.3. Систем угљеник - титан

Према постојећим подацима³⁴, пирокарбон добијен једновременим депоновањем С и Ti (Ti из $TiCl_4$) може да се графитизује на 2200° . Ово се постиже депоновањем на 1200° и термичким третирањем на 2200° 4 часа, под условом да пирокарбон садржи не мање од 5% Ti. За разлику од ситуације код В и Si већа концентрација Ti не утиче супротно.

„Каталитичка графитизација“ пирокарбона проузрокована присуством Ti се разликује од ситуације код система С—В, а слична је оној код С—Si. Наиме, међуслојно растојање једине присутне фазе се смањује са порастом концентрације В, док се код система С—Si и С—Ti појављује и друга фаза (графит) која коегзистира са пирокарбонском фазом до потпуне графитизације ове последње.

У свим случајевима је једновремено депоновање С и Ti произвело пирокарбон са мањом преференцијалном оријентацијом од оне за чист пирокарбон добијен под истим условима.

5.4. Систем угљеник - фосфор

Једини подаци о истраживањима пирокарбона који садржи фосфор добијени су у Институту „Борис Кидрич“. Хемијско депоновање С и P је вршено из гасне смеше $CH_4 + PCl_3 + H_2$ при температури $1220\text{—}1730^\circ$, тоталном притиску 100 тора и са 1—15% PCl_3 у гасној смеси³⁵. Производ депоновања је пирокарбон који садржи P. Максимална концентрација која се може задржати у пирокарбону опада са температуром депоновања од 4—5% на 1220° скоро до нуле на $1530^\circ C$. P је углавном равномерно распоређен у добијеном пирокарбону, али је један његов део присутан као посебна фаза, елементарни црвени фосфор. Међуслојно растојање пирокарбона расте са садржајем P од око 0,344 до око 0,346 nm при температури депоновања $1200\text{—}1300^\circ$. На друге особине пирокарбона присуство P утиче мање: густина, напрезање решетке и микротврдоћа расту са садржајем P, а преференцијална оријентација кристалита и њихова величина се смањују. Густина, израчуната из података о садржају P и међуслојног растојања пирокарбона под претпоставком да је сав P у супституционом чврстом раствору и да је затворена порозност иста као и код чистог пирокарбона, слаже се са измереном густином. Међутим, измерени пораст густине се не слаже са претпоставком о интерцијалном чврстом раствору. С друге стране, посматрани пораст међуслојног растојања је релативно велики и могао би да буде последица не само већег вандервалсовског радијуса P, него и извесног „набирања“ слојева због не-копланарних веза атома P.

Добијени резултати сугеришу да је главна количина P у пирокарбону присутна у облику супституционог чврстог раствора.

Термичко третирање пирокарбона који садржи P вршено је у вакууму до 2000° ³⁶. Привидна густина узорака се смањује као и преференцијална оријентација кристалита, али се садржај P не мења, осим за највишу температуру термичког третирања (2035°). Такво понашање је последица високог притиска паре елементарног P који се налази у затвореним порама. Пад концентрације P до кога долази при највишој температури је праћен и наглом променом неких особина. То нарочито важи за међуслојно растојање које

је при нижим температурама веће од међуслојног растојања чистог пирокарбона третираног на исти начин, али се на највишој температури приближава вредности за чист пирокарбон. Овакво понашање може бити последица тога што Р, присутан у супституционом чврстом раствору, остаје стабилан до 1800° , али га третирање на 2035° удаљава из решетке.

5.5. Систем угљеник — уран

Поред система који укључују елементе који окружују угљеник у периодном систему, у Институту „Борис Кидрич“ је испитиван и систем С — U^{237} . Пирокарбон са U је добијен депоновањем из смеше $CH_4 - UF_6$ на $1420-1640^\circ$, при притиску 50—150 тора. Концентрација U која остаје у пирокарбону је врло ниска (реда $0,1\%$) и не може се констатовати ефект U на брзину депоновања. Међутим, рендгенска дифракција детектује присуство UC_2 у пирокарбону. Код низа узорака су (001) рефлексације пирокарбона удвостручене, при чему једна од компонената одговара „нормалном“ пирокарбону, а друга скоро идеалном графиту. Поред тога, привидна густина пирокарбона и величина кристалита се повећавају, тако да се и U може сматрати „катализатором“ графитизације.

5.6. Закључак

Истраживања чији је кратак преглед овде дат доприносе познавању фазних дијаграма испитиваних система и утицаја испитиваних елемената на особине пирокарбона. Иако ова истраживања нису усмерена на дефинисање технологије добијања пирокарбона, она могу имати одређене технолошке импликације, што се може видети нпр. из податка да произвођачи пирокарбона користе додаток В ради добијања пирокарбона са модификованим особинама.

Технолошка импликација која одмах пада у очи произилази из чињенице да се пирокарбони високе густине и са великом преференцијалном оријентацијом кристалита могу добити једновременим депоновањем С и В или С и Si на средњој температури, уместо да се депонује чист пирокарбон на много вишој температури. Друга могућа примена може наћи резултат да се једновременим депоновањем С и Si или С и Ti на средњој температури уз термичко третирање на температури знатно нижој од оне при којој се графитизација иначе постиже, може добити идеалан графит. Ово нарочито важи за систем С—Si где се овакав ефект постиже минималном присутном концентрацијом Si.

6. УГЉЕНИЧНА ВЛАКНА СА ВИСОКИМ МЕХАНИЧКИМ КАРАКТЕРИСТИКАМА

Откада је констатовано да угљенични слој у кристалу графита има огромну механичку чврстоћу, истраживачи су покушавали да нађу могућност коришћења те чињенице. Тешкоће потичу управо одатле што је та висока чврстоћа ограничена на равни слојева, док је у правцу С-осе далеко мања. Поред тога, веома је мала чврстоћа на смицање суседних слојева, због чега већина

обичних карбона и графита има низак модул еластичности и чврстоћу. Међутим, значај чврстих sp^2 веза у комбинацији са ниском густином графита је одавно схваћен, па је последњих година нађен и знатан број решења проблема коришћења тих особина.

Једно од многих решења је у једнозимендионалном облику материјала, код кога су чврсте везе претежно оријентисане дуж осе влакна. У овом смислу је најпре постигнут у добијању иглица (whiskers) и неки од добијених резултата су близу теоријске вредности чврстоће и модула еластичности унутар слоја графита. Уз помоћ електронске микроскопије Васон је показао³⁸ да су у оваквој иглици слојеви спирално намотани око осе иглице, тако да је аксијална оријентација чврстих веза веома висока. Измерена чврстоћа овакве иглице је износила око 20 GPa, а модул еластичности преко 800 GPa.

Међутим, за разлику од Васон-ове технологије (где је коришћен угљенични лук под високим притиском аргона) која није могла да се развије у индустријски процес, добри практични резултати су постигнути карбонизацијом органских влакана. Таква угљенична влакна су позната још из Edison-овог рада са влакнима добијеним карбонизацијом памучних влакана, а велике количине угљеничних влакана у облику тканине или филца се производе за разне индустријске сврхе полазећи од одговарајућих целулозних материјала. Међутим, механичке особине ових материјала нису високе пре свега због одсуства преференцијалне оријентације кристалита у влакнима.

Поступак који омогућава добијање угљеничних влакана са високим механичким карактеристикама полазећи од целулозе (вискозе) заснован је на аксијалном истезању влакана на високој температури (преко 2000°)³⁹. Овај поступак је примењен и у индустријским размерама и прва квалитетна угљенична влакна су произведена на тај начин. Међутим, због сложене технологије овај поступак је веома скуп, па је и количина произведених влакана била скромна.

Ситуација је у основи измењена када су истраживања карбонизације синтетичких акрилних влакана показала⁴⁰ да се карбонизацијом полиакрилонитрилних (PAN) влакана могу произвести влакна за знатном преференцијалном оријентацијом кристалита. Убрзо затим су две групе британских истраживача, независно једна од друге, дошле до открића да се висока преференцијална оријентација кристалита може постићи истезањем PAN влакана на погодан начин у току брижљиво контролисаног процеса оксидације који претходи карбонизацији^{41,42}.

Угљенична влакна добијена овим поступком комбинованим са накнадним термичким третирањем влакана на температури вишој од 1000° су имала модул еластичности упола мањи од теоријског максимума и чврстоћу која је, иако није била толико висока у односу на теоријску, могла да се упореди са чврстоћом квалитетних стаклених влакана.

Објављивање ових резултата је привукло пажњу и, захваљујући чињеници да је нови поступак далеко једноставнији и економичнији од поступка добијања угљеничних влакана од целулозних, убрзо је дошло до индустријске производње угљеничних влакана новим поступком. Данас се главнина светске производње угљеничних влакана заснива на овом поступку, а произведена количина се мери стотинама тона годишње.

6.1. Физичко-хемијски процеси при производњи угљеничних влакана *полазећи од PAN*

Проблеми у производњи угљеничних влакана карбонизацијом органских влакана се сводје на проблем задржавања што веће количине угљеника присутног у полазном влакну и у оријентисању насталих угљеничних слојева паралелно оси влакана.

Опште прихваћени поступак превођења PAN влакна у угљенично садржи три етапе.

Оксидација PAN влакна која се врши ваздухом на ниској температури (220°) уз затезање влакана преводи линеарни полимер PAN у тзв. степенсти полимер⁴³ (сл. 3а). Поред структурне стабилизације, оксидација има за последицу и везивање атома кисеоника или ОН група на атоме угљеника, што омогућује да при накнадној пиролизи дође до попречног везивања суседних молекулских ланаца^{43,44}.

Испитивање температурске зависности процеса при оксидацији PAN влакна⁴⁵ су показала да на 130° почиње преуређивање молекула, на око 145° почиње циклизација, али је њен износ мали до 220°, осим ако се при тој температури изврши дуготрајна оксидација. Брза циклизација почиње на 240°, а на 320° долази до делимичног разарања структуре влакана.

Друга фаза испитивања производње угљеничних влакана је карбонизација претходно оксидисаних PAN влакана. Ова фаза је по правилу дуготрајна јер захтева споро, контролисано загревање оксидисаних влакана у инертној атмосфери до 1000°. Особине влакана после карбонизације зависе у великој мери од услова претходне оксидације, али и од услова карбонизације.

О хемијским реакцијама пиролизе при карбонизацији (сл. 3 б) не постоји потпуна сагласност. Према Watt-у и сарадницима⁴⁶ у реакцијама пиролизе се могу разликовати две температурске области:

— До 500°, где долази до разлагања нециклизованих делова полимера и попречног везивања суседних молекулских ланаца;

— Од 500 до 1000°, где се врше даље интермолекулске реакције уз ослобађање HCN и N₂, што доводи до развоја оријентисане структуре.

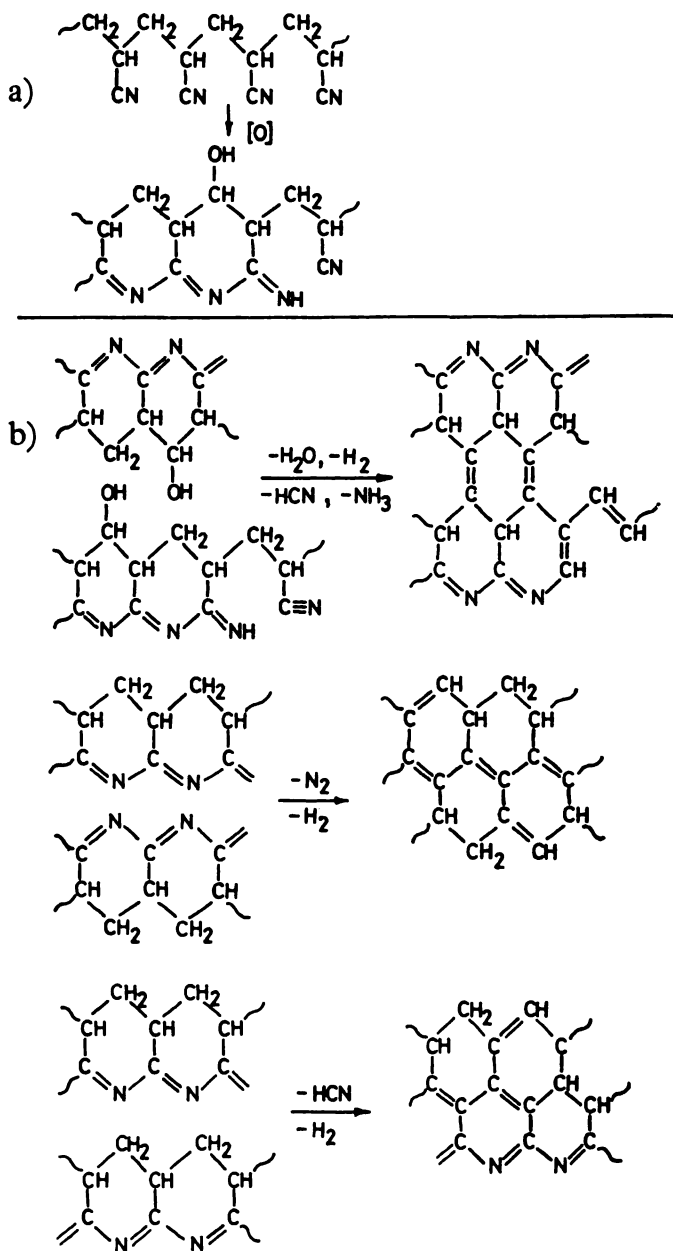
Ове реакције су праћене поступном дехидрогенизацијом и ароматизацијом.

Истраживања пиролизе и карбонизације оксидисаних PAN влакана^{46,47} су показала да оксидација влакана омогућује да већ на ниској температури (почев од 250—300) започну реакције попречног везивања суседних полимера, пре свега реакције ОН-група образованих при оксидацији.

После карбонизације влакна спадају у карбоне јер се садржај угљеника приближује 100%, а структура влакана према рендгенској дифракцији садржи турбостратичне кристалите чије су димензије око 2,5 nm (*L_a*), односно 1,5 nm (*L_c*).

Трећа, последња етапа поступка добијања угљеничних влакана је термичко третирање. Пошто крива зависности чврстоће влакана од температуре термичког третирања (ТТТ) има максимум на око 1500°, док крива модула еластичности монотонно расте са ТТТ, опште је прихваћено да се влакна

деле на високомодулна (Тип I), тј. третирана на високој температури ($\geq 2500^\circ$) и високочврста (Тип II) добијена третирањем на $1400\text{--}1600^\circ$.



Сл. 3. Модел реакција при оксидацији (а) и карбонизацији (б) PAN влакана. Карбонизација на ниској температури доводи до реакција крајева степенастог полимера ($=\text{NH}$ и $-\text{CN}$) и OH група. На високој температури долази до реакција кондензације степенастог полимера уз издвајање N_2 и HCN . Поједине реакције су посебно приказане.

Типичне особине овако добијених влакана дате су у табlici II.

ТАБЛИЦА II

Особине квалитетних угљеничних влакана и квалитетних влакана других материјала

Материјал	Пречник μm	Тачка топљења °C	Густина g/cm ³	Затезна чврстоћа GPa	Модул еластичности GPa
Угљенична влакна					
Тип I	6,5—8	3700	1,8—1,95	2,0—2,35	310—415(500)
Тип II	7—8	3700	1,75	2,5—2,9 (3,5)	200—250
Стаклена влакна	10	700	2,5	3,5	70
Кварцна влакна	35	1660	2,7	3,5—4,5	100
Борна влакна	115	2300	2,65	2—4	350—450
Челична влакна	13	1400	7,9	4,2	210

Напомене: 1. За међусобно поређење разних материјала се обично користе вредности тзв. специфичне чврстоће, односно модула, тј. количника чврстоће, односно модула, и густине. Те вредности су највише код угљеничних влакана.

2. У табlici су за угљенична влакна наведене номиналне вредности комерцијалних производа. Могу се добити и влакна са знатно вишим карактеристикама (наведени у загради). За остала влакна су наведене максималне вредности.

Процеси до којих долази у овој етапи се свде, осим ослобађања заостале мале количине водоника, на даље сређивање структуре влакана, тако да су средње димензије турбостратичних кристалита влакана типа I 6—12 nm (L_a), односно 4 nm (L_c)⁴⁸. Добијена структура, иако са оформљеним кристалитима, подсећа на полазну влакнасту структуру PAN. Међутим, не постоји потпуна сагласност о структурном моделу угљеничних влакана⁴⁹.

6.2. Стабилизација структуре PAN шреширањем сумпордиоксидом

Пошто је описани поступак производње угљеничних влакана још увек релативно скуп, један од праваца даљих истраживања у свету односи се на нове могућности добијања угљеничних влакана.

Један од таквих праваца који доста обећава користи третирање сумпордиоксидом полазних PAN влакана ради стабилизације њихове структуре⁵⁰⁻⁵².

Истраживање процеса до којих долази при третирању PAN влакана у SO₂ уз непрекидно затезање константном силом је показало да температура од 230° има посебан значај^{51,52}. При тој температури брзина реакције PAN са SO₂ при којој долази до улажења S у структуру влакана постаје приметна. Сумпор улази у облику O=C—S—група, тако да атоми S, везујући се на β-C атоме, граде мостове који попречно спајају суседне молекулске ланце. При овом третирању се врше и циклизација и ароматизација. Ове реакције, при којима реагују слободне CN групе су много брже него при оксидацији PAN.

Максимална количина S која бива уграђена у PAN влакна (20%) је толика да одговара једном атому S на свега неколико AN јединица. Једно-временно са S уграђује се и O тако да однос O/S у производу реакције износи око 2. Интересантно је да већ мала концентрација S у производу проузрокује

значајно снижавање егзотермског ефекта и зауставља истезање влакана под дејством силе.

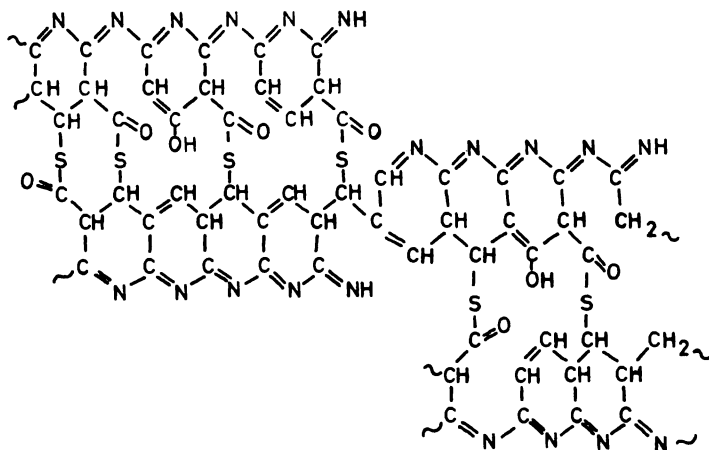
Изнад 230° реакција са SO_2 је много бржа, врши се уз извесно одлажење угљеника (мада се ово може смањити ако се влакна најпре третирају на 230°) и карактерише се односом O/S који се приближава јединици. Ови резултати и изразито издвајање водене паре сугеришу реакцију при којој бивају апсорбоване SO групе.

Да при третирању PAN у SO_2 настаје структура са попречним везама сугеришу и други резултати:

а) Када се PAN влакна загревају у SO_2 уз затезање, њихово издуживање се зауставља чак пре достизања 230° и издужење је много мање него при оксидацији;

б) Ако се третирање врши на 290° , влакна се могу затезати само релативно малом силом, али се много већа сила може применити ако се реакција врши на 230° . Ако се, међутим, структура влакана стабилише третирањем на 230° уз затезање већом силом, реакција се може наставити на 290° без смањивања силе;

в) Секундарни модул третираних влакана се знатно повећава са количином апсорбованог S, а вредности истезања при кидању се смањују. Ове особине, које се могу сматрати као мера попречног везивања, много се мање мењају при оксидацији.



Сл. 4. Модел структуре PAN влакана третираних сумпордиоксидом (3 часа на 230° и 1 час на 290°). Атоми S, присутни у облику $\text{O}-\text{C}-\text{S}-$ група остварују велики број попречних веза.

На слици 4 је приказан модул структуре производа реакције PAN са SO_2 који одговара резултатима хемијске анализе и који може да објасни и друге констатоване особине третираних влакана.

Резултати рада на проучавању карбонизације PAN влакана стабилисаних третирањем у SO_2 ⁵³ потврдили су закључке претходног рада и показали да је уграђени S веома стабилан при пиролизи до 700° , а да се при 1000° његов садржај знатно смањује. Осим тога, механичке особине карбонизованих влакана су врло добре, а поступак њиховог добијања знатно краћи.

6.3. Добијање угљеничних влакана из смоле

С обзиром на високу цену угљеничних влакана добијених од PAN, а поготову од целулозе, испитивана је могућност коришћења разних други полазних супстанција⁵⁴. Последњих година је нарочито порастао интерес за смоле — остатак после рафинације нафте или катрана каменог угља — као сировине за добијање угљеничних влакана.

Смоле се састоје из комплексне смеше разних алифатичних и ароматичних угљоводоника, међу којима је знатан део оних са малом молекулском тежином и, у вези с тим, малом вискозношћу у растопљеном стању. Из таквих смола је тешко образовати влакно, па се стога оне најпре подвргавају загревању у струји азота и у вакууму ради одстрањивања лакших угљоводоника, а затим се растоп истискује кроз уске отворе. Образована влакна се затим оксидишу ради њиховог превођења у нетопљиво стање, онда се врши карбонизација и најзад термичко третирање. Овим поступком се не могу добити квалитетна влакна (чврстоћа је до 1 GPa). Ипак, с обзиром на релативно ниску цену, индустријски се производе⁵⁵.

Из смола се могу добити квалитетна угљенична влакна, уколико се у поступку производње влакна истежу на високој температури. Међутим, овај поступак је скуп и не примењује се за производњу већих количина влакана.

Структура угљеничних влакана добијених на овај начин одговара структури стакластог карбона са кристалитима врло малих димензија⁵⁶. Оваква структура се задржава и при високотемпературском истезању влакна, иако се оријентација кристалита притом битно побољшава^{56,57}.

6.4. Примена влакана са високим механичким карактеристикама

Главна примена квалитетних угљеничних влакана је за израду тзв. композитних материјала (композита), тј. материјала чију основу чини пластична маса, метал или карбон, а угљенична влакна представљају арматуру која



Сл. 5. Изглед прелома композитног материјала угљенична влакна пластична маса (сканирајући електронски микроскоп - 1500 .

материјалу даје потребне механичке особине. Преглед композитних материјала са угљеничним влакнима је дат у 58. Овде се мора водити рачуна о по-

стизању добре адхезије између влакана и основе, јер је то услов да се при експлоатацији напрезања која трпи основа пренесу на влакна (слика 5 приказује изглед попречног прелома композита).

Далеко највећу примену имају композити угљенична влакна/пластична маса. С обзиром на високе механичке особине оваквих композита и малу густину, њихова главна примена је за израду разних делова ваздухоплова, спортске опреме, а у последње време нагло расте примена за израду делова разних машина (увелико се врше истраживања могућности примене за израду више делова аутомобила).

С обзиром на могућност коришћења на високим температурама, велика примена се предвиђа конструкционим композитима угљенична влакна/карбон, где се карбонска основа добија карбонизацијом пластичне масе и/или депоновањем пирокарбона из гасне фазе.

Иако је примена композита са угљеничним влакнима већ данас значајна, нарочито када се ради о ваздухопловству, њен максимум је још далеко јер ће она према предвиђањима достићи кулминацију тек за десетак година.

7. УГЉЕНИЧНИ ТЕКСТИЛ

Угљенична влакна у облику разних тканина, филца или конца производе се већ дуже времена у већим количинама и за разне примене међу којима су најзначајније:

- филтри за корозивне тачности и гасове за високу температуру;
- термичка изолација при високој температури;
- носачи катализатора;
- проводници електрицитета (елиминисање електростатичког наелектрисања, електрични грејачи, електроде);
- пуниоци за композитне материјале за аблативне сврхе.

Пошто ове примене не захтевају високе механичке особине већ су засноване на другим особинама карбона, овакви материјали се добијају карбонизацијом одговарајућих текстилних материјала најчешће од целулозе (без примене затезања).

У последње време се и од влакана са високим механичким карактеристикама израђују извесни облици текстила (нпр. за израду тзв. тродимензионалних композитних материјала). У том случају се влакна производе описаним поступком а затим се примењују текстилне операције, модификоване тако да се прилагоде особинама влакана да се ова не би оштетила.

8. СТАКЛАСТИ КАРБОНИ

Овај тип карбона се карактерише особинама сличним особинама стакла: веома је тврд (притисна чврстоћа достиже 300 МПа), има малу отпорност на удар, непропустљив је за гасове (кофицијент пермеабилности 10^{-9} — 10^{-12} cm^2/s) јер садржи само затворене поре, мада му порозност износи око 33%^{59,60}.

Стакласти карбони се састоје од веома ситних турбостратичних кристалита (само неколико угљеничних слојева) хаотично оријентисаних који су међусобно повезани чврстим ковалентним везама.

Стакласти карбони се добијају карбонизацијом — са или без накнадног термичког третирања — органских једињења која садрже чврсте попречне везе (целулоза, полифурфурилалкохол, фенолформалдехидна смола и друга). Услови пиролизе су такви да се у производу задржавају само микропоре (величине око 2 nm) које се затварају при карбонизацији или накнадном термичком третирању.

Захваљујући чврстим попречним везама стакласти карбони се не могу графитизовати ни при врло високим температурама (3000°)⁶⁰. Вероватно је да у стакластим карбонима постоји знатан број атома угљеника са sp^3 хибридизацијом.

С обзиром на тешкоће у производњи овог материјала када се ради о добијању дебљина већих од неколико милиметара (због немогућности излажења гасова који се ослобађају при пиролизи и остају у затвореним порама), има доста покушаја да се материјал на погодан начин модификује, али тако да задржи битне особине, нпр. тако да се поре веома порозног стакластог карбона попуне пирокарбоном⁶¹.

9. ОСТАЛИ НОВИ УГЉЕНИЧНИ МАТЕРИЈАЛИ

Списак нових угљеничних материјала се овде не завршава. Угљеничне пахуљице изванредно ниске привидне густине ($0,003 \text{ g/cm}^3$) и угљеничне мембране су примери других материјала од чистог карбона. Међутим, ако се пређе у области тзв. кристалних (међуслојних, ламеларних, интеркалационих) једињења графита (чији је одавно познати представник графит-оксид или графитна киселина), nailази се на обиље синтетизованих и испитаних материјала веома разноврсних особина и на широко поље за даља истраживања.

ИЗВОД

Особине графита — слојевита анизотропна структура са врло чврстим везама унутар слојева и slabим између њих, постојаност на врло високим температурама, мала густина, хемијска инертност и својство атома угљеника да образује различите хемијске везе — омогућиле су појаву низа нових разноврсних угљеничних материјала који се могу употребити у многим случајевима где традиционални материјали отказују. Прегледом су обухваћени значајни угљенични материјали развијени за последњих 20 година: пиролитички карбони чисти и са страним елементима (B, Si, Ti, P, U), високооријентисани пиролитички графит, угљенична влакна са високим механичким карактеристикама, угљенични текстил, стакласти карбони.

S U M M A R Y

MODERN CARBON MATERIALS

SLOBODAN N. MARINKOVIĆ

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522, YU-11001 Belgrade

Properties of graphite — an anisotropic layer structure with strong bonds within the layers and weak bonds between them, refractoriness, low density, chemical inertness and ability of the carbon atom to form different chemical bonds — have made possible to develop a variety of modern carbon materials which can be applied in many cases where the traditional materials fail. A review is presented of some important carbon materials developed during the last 20 years: pyrolytic carbons without and with foreign elements (B, Si, Ti, P, U), highly oriented pyrolytic graphite, high-performance carbon fibres, carbon textile, glassy carbons, etc.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. I. Mantell, „Carbon and Graphite Handbook“, Wiley-Interscience, New York 1968
2. С. Е. Выхаткин, А. Н. Деев, В. Г. Нагорный, В. С. Островский, А. М. Сигарев, Г. А. Соккер, „Ядерный графит“, Атомиздат, Москва 1967
3. „Les Carbones“ (Tomes I et II), A. Pacault, Editor, Masson, Paris 1965
4. G. J. Dienes, *J. Appl. Phys.*, **23**, 1194 (1952)
5. M. A. Kanter, *Phys. Rev.*, **107**, 655 (1957)
6. S. Mrozowski, *Ibid.*, **85**, 609 (1952); **86**, 1056 (1952)
7. J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Ibid.*, **109**, 272 (1957)
8. A. Marchand, *Ann. Chim. (Paris)*, **2**, 469 (1957)
9. J. Mering et J. Maire, in „Les Carbones“, A. Pacault, Editor, Tome I Masson, Paris, 1965, pp. 129—192; M. C. Robert, M. Oberlin et J. Mering, in „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker, Jr. and P. Thrower, Eds., Vol. 10, Marcel Dekker, New York 1973, pp. 141—211
10. H. B. Palmer, *J. Chim. Phys.*, Spec. issue, 87 (1969)
11. H. B. Palmer and C. F. Cullis in „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker, Jr., Editor, Vol. 1, Marcel Dekker, New York 1965, pp. 265—327
12. F. Tombrel et J. Rappeneau, in „Les Carbones“, A. Pacault, Editor, Masson, Paris 1965, Tome II, pp. 783—838
13. J. C. Bokros, in „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker, Jr., Editor, Vol. 5, Marcel Dekker, New York 1969, pp. 1—118
14. J. Lahaye et G. Prado, in „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker, Jr. and P. Thrower, Eds., Vol. 14, Marcel Dekker, New York 1976
15. Ч. Сужьевич, З. Лаушевич, Б. Маркович, С. Димитриевич и С. Маринкович, *Хемиска индустрија (у штамп)*
16. R. J. Diefendorf, *J. Chim. Phys.*, **57**, 815 (1960)
17. A. W. Moore, in „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker, Jr. and P. Thrower, Eds., Vol. 11, Marcel Dekker, New York 1973, pp. 69—187
18. P. H. Higgs, R. L. Finicle, R. J. Bobko, E. J. Seldin and K. J. Zeitsch, *WADD Tech. Rept.*, **37**, 61 (1964)
19. R. O. Grisdale, A. C. Pfister and W. van Roosbroek, *Bell System Tech. J.*, **30**, 271 (1951)
20. A. Marchand, in „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker, Jr., Editor, Vol. 7, Marcel Dekker, New York 1971, pp. 155—191
21. F. Tombrel, *Rev. Intern. Hautes Temp. Refractaires*, **3**, 79 (1966)
22. J. A. Turnbull, M. S. Stagg and W. T. Eeles, *Carbon*, **3**, 387 (1966)
23. W. V. Kotlensky, *Ibid.*, **5**, 409 (1967)
24. S. Marinković, Č. Sužnjević and I. Dežarov, *Ibid.*, **7**, 185 (1969)
25. S. Marinković, *J. Chim. Phys.*, Spec. issue, 84 (1969)
26. А. В. Емышев, Л. В. Лаврова, у „Конструкционные материалы на основе графита“, Металлургия, Москва 1967, стр. 74
27. Н. В. Лавров, И. И. Черненко и А. В. Емышев, *Докл. АН СССР*, **184**, 154 (1969)
28. S. Marinković, Č. Sužnjević, I. Dežarov, A. Mihajlović and D. Cerović, *Carbon*, **8**, 283 (1970)
29. S. Marinković, Č. Sužnjević, I. Dežarov, A. Mihajlović, D. Cerović and A. Tuković, *Proc. 3rd Conf. Ind. Carbons and Graphite*, London 1970, Soc. Chem. Ind. London, p. 102
30. D. Cerović, B. Đurić, S. Marinković and Č. Sužnjević, *Mikrochim. Acta*, 415 (1971)
31. A. Tuković and S. Marinković, *J. Mater. Sci.*, **5**, 541 (1970)
32. Č. Sužnjević, Z. Laušević and S. Marinković, *Proc. 5th London Intern. Carbon and Graphite Conf.*, London 1978, Soc. Chem. Ind. London, Vol. II, p. 817
33. S. Dimitrijević, S. Marinković, A. Marchand, S. Flandrois et J. C. Rouillon, *Ibid.*, p. 823
34. A. S. Schwartz and J. C. Bokros, *Carbon*, **5**, 325 (1967)
35. S. Marinković, Č. Sužnjević, A. Tuković, I. Dežarov and D. Cerović, *Ibid.*, **11**, 217 (1973)
36. S. Marinković, Č. Sužnjević, A. Tuković, I. Dežarov and D. Cerović, *Ibid.*, **12**, 57 (1974)
37. S. Marinković, Č. Sužnjević and I. Dežarov, *J. Nucl. Mater.*, **33**, 103 (1969)
38. R. Bacon, *J. Appl. Phys.*, **31**, 283 (1960)
39. R. Bacon, in „Chemistry and Physics of Carbon“, P. L. Walker, Jr. and P. Thrower, Eds., Vol. 9, Marcel Dekker, New York 1973, pp. 1—102
40. A. Shindo, *Carbon*, **1**, 391 (1964)
41. W. Watt, L. N. Phillips and J. Johnson, *Engineer*, **221**, 815 (1966)
42. A. E. Standage and R. Prescott, *Nature*, **211**, 169 (1966)
43. A. J. Clarke and J. E. Bailey, *Proc. 2nd Carbon Fibres Conf.*, London 1974, The Plastics Inst. London, p. 12

44. W. Watt and J. Green, *Proc. Intern. Carbon Fibres Conf.*, London 1971, The Plastics Inst. London, p. 23
45. V. Rašković and S. Marinković, *Carbon*, **13**, 535 (1975)
46. W. Watt, D. J. Johnson and E. Parker, *Proc. 2nd Carbon Fibres Conf.*, London 1974, The Plastics Inst. London, p. 3
47. W. Watt, *Proc. Roy. Soc.*, **A 319**, 5 (1970)
48. D. W. Mc Kee and V. J. Mimeault, in „*Chemistry and Physics of Carbon*“, P. L. Walker, Jr. and P. Thrower, Eds., Marcel Dekker, New York 1973, Vol. 8, pp. 151—245
49. W. N. Reynolds, *Ibid.*, Vol. 11, pp. 1—67
50. K. Morita, H. Miyashi, Y. Kinoshita, *Proc. Intern. Conf. CARBON '72, Baden-Baden 1972*, Deutsche Keram. Ges., Preprints, p. 303
51. V. Rašković, I. Dežarov and S. Marinković, *Proc. 2nd Intern. Conf. CARBON '76, Baden-Baden 1976*, Deutsche Keram. Ges., p. 121
52. V. Rašković and S. Marinković, *Carbon* (in press)
53. V. Rašković and S. Marinković, *Proc 5th London Intern. Carbon and Graphite Conf.*, London 1978, Soc. Chem. Ind. London, Vol. I, p. 419
54. А. А. Конин, „Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы“ *Химия*, Москва 1974, стр. 208
55. *Rubb. Plast. Age*, **50**, 328 (1969)
56. H. M. Hawthorne, C. Baker, R. H. Bentall and K. R. Linger, *Nature*, **227**, 946 (1970)
57. H. Hawthorne, *Proc. Intern. Carbon Fibres Conf.*, London 1971, The Plastics Inst. London, p. 81
58. В. Марковић, В. Стефановић и С. Маринковић, *Хем. индустрија* (у штампн)
59. S. Yamada and H. Sato, *Nature*, **193**, 261 (1962)
60. M. Bastick, P. Chiche et J. Rappeneau, in „*Les Carbones*“, A. Pacault, Editor, Tome II, Masson, Paris 1965, pp. 161—232
61. S. Marinković, P. W. Whang, A. Navarrete and P. L. Walker, Jr., *Tanso*, No **84**, 7 (1976)

ПРЕГЛЕД — REVUE

ЈОН-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, б.бр. 550
11001 Београд*

(Примљено 8. новембра 1978)

1. Историјски развој
2. Терминологија
3. Принцип мерења концентрације јона
4. Електрохемијска ћелија и референтне електроде
5. Јон-селективне електроде
6. Селективност јон-селективних електрода
7. Граница детекције
8. Време одговора
9. Електролит
10. Конструкција јон-селективних електрода
11. Стаклене мембране
12. Чврсте мембране
13. Течне мембране
14. Уређај за детекцију гаса
15. Примена јон-селективних електрода

Развој јон-селективних електрода у последњих десет година веома је брз што је, с једне стране, резултат развоја електронике, која као комерцијалне производе производи милivolтметре и рН-метре са високом импеданцом ($> 10^{12} \Omega$) а, с друге стране, погодности рада са овим електродама. Одређивања концентрације јона јон-селективним електродама је „недеструктивна“ метода; мерење се врши за кратко време, потребна је мала запремина раствора, обично неколико cm^3 али и мања¹ (до $0,01 \text{cm}^3$). Поред тога с њима се може континуално вршити контрола концентрације јона у проточним системима (F^{-2-4} , амонијака³, CN^{-4} и др.) а користе се и за изградњу уређаја за аутоматско одржавање нивоа концентрације јона у течним проточним системима (нпр. F^{-} у води⁵). Одређивање концентрације јона се може вршити најчешће у опсегу $10^{-5} - 10^{-1} \text{M}$, мада се у појединим случајевима могу одређивати и концентрације од 10^{-7}M . Овај опсег концентрација, заједно са једноставношћу и брзином одређивања омогућава њихову примену у анализи нечистоћа у различитим производима, у анализи земљишта, биолошких материјала, анализи загађености воде и квалитета природних вода као и у низу фундаменталних и примењених истраживања.

1. ИСТОРИЈСКИ РАЗВОЈ

Почетни радови о јон-селективним електродама су испитивања Greger-a⁶ 1906. год. и Haber-a и Klemensciewicz-a 1909. год.⁷ који су нашли да стаклене електроде региструју концентрацију водоничних јона и да се промена потенцијала електроде са концентрацијом ових јона врши сагласно Nernst-овој једначини. Lengyel и Blum⁸ су 1934. год. нашли да електроде од стакла које садржи Al_2O_3 и B_2O_3 мењају потенцијал са концентрацијом натријумових јона према Nernst-овој једначини. Детаљан приказ развоја стаклених електрода за детекцију водоника и других катјона приказан је у књизи G. Eisenman-a⁹. Прве покушаје за коришћење других материјала, осим стакла, за прављење јон-селективних електрода учинили су Tendeloo^{10,11} 1936. год. са CaF_2 (флуоритом) као мембраном селективном за детекцију јона Ca^{++} и Kolthoff и Sanders¹² 1936. год. са мембранама од сребро-халогенида за детекцију јона халогена. У оба случаја коришћене су тешко растворне соли за прављење јон-селективних мембрана. За детекцију катјона чињени су покушаји за стварање јон-селективних електрода са мембранама од природних зеолита, Marshall и cap.^{13,14} 1942. год., од колодијума, Solner и cap.^{15,16} 1943—1946. год., а за детекцију катјона и анјона од синтетичких јоноизмењивача, Wyllie и Rapnode¹⁷ 1950. год., при чему је коришћена хетерогена мембрана која за матрицу има инертну супстанцију, у овом случају полистирен, у којој је растворена активна супстанција. Дато је више радова у којима је обрађивано коришћење хетерогене мембране за градњу јон-селективних електрода, при чему су као активне супстанције служиле тешко растворне органске и неорганске соли и анјонски и катјонски јоноизмењивачи а као матрица гума, полимери и парафин. Pungor и Hollos-Rokosinyi¹⁸ 1961. год. су искористили AgJ као активну супстанцију распоређену у матрици од парафина за грађење мембране селективне на јодидне јоне. Pungor и cap.¹⁹⁻²¹ 1961—1965. год. развили су такође низ јон-селективних електрода на бази хетерогених мембрана са силиконском гумом као матрицом и тешко растворним солима одговарајућих супстанција као активном компонентом. Ове електроде су прве „праве“ јон-селективне електроде чији је потенцијал термодинамички реверсибилан у односу на концентрацију примарних јона. Од 1965. год. јон-селективне електроде за сребро и халогене су почеле комерцијално да се производе у Мађарској.

Даљи развој јон-селективних електрода почиње од рада Frant-a и Ross-a²² 1966. год. који су за градњу флуоридне јон-селективне електроде употребили мембрану од кристала LaF_3 допингованог малим количинама еуропијума. На овој основи развијен је низ електрода за детекцију катјона и анјона. Јон-селективну электроду са течном мембраном за детекцију калцијума развио је Ross²³ 1967. год. користећи калцијум-дидецилфосфат у ди-*n*-октилфенил фосфонату док је као матрица служио филтер. На бази течних мембрана развијен је низ јон-селективних електрода, нарочито за детекцију анјона. За градњу мембрана, чији су развој и особине дати у радовима Stefanec-a и Simon-a²⁴ 1966. год. и Pioda-e, Stankov-a и Simon-a²⁵ 1969. год., могуће је користити и електро-неутралне активне супстанције, као што је урађено при конструкцији калијумове јон-селективне електроде са течном мембраном која као активну компоненту има антибиотик валиномицин растворен у дифенилметру а као матрицу филтер.

Користећи матрицу од порозног графита која се натопи раствором одговарајуће соли примарног јона у органском растварачу, Ружичка и cap.^{26,27}

су 1971. год. развили электроду која изменом раствора може да служи за селективну детекцију више врста јона.

Посебан облик коришћења јон-селективних електрода представљају гасни детектори, помоћу којих је могуће одредити концентрацију гасовите супстанције у раствору или гасовитој фази. Детекција се заснива на коришћењу мембране која пропушта гас у унутрашњост детектора (хидрофобна мембрана) у коме се налази одговарајућа јон-селективна електрода и електролит. Растварањем гаса у електролиту добијају се јони на које реагује јон-селективна електрода. Први додатак за детекцију гаса дали су Stow, Bear и Randall²⁸ 1957. год. Он је коришћен за детекцију CO₂ у крви.

Комбинација јон-селективне електроде и различитих додатних детектора дала је могућност стварања сензора за одређивање низа супстанција, као на пример ензимски сензора, у којима се ензимском реакцијом уреа разлаже до амонијака, који се одређује амонијачном јон-селективном електродом, или се холестерол подвргава сложенијем поступку, при чему се промена концентрације јодида мери јодидном јон-селективном електродом^{29,32}. Коришћећи течне јон-селективне мембране на бази јоноизмењивача за катјоне и анјоне могуће је детектовати површински активне супстанције³⁰. Конструкцијом хиралитних електрода могуће је разликовати присуство енантиомера³². Халкогенидна стакла могу се искористити за детекцију гвожђа и бакра³¹. Заменом оксидних полупроводника јон-селективним мембранама конструисан је сензор у коме је струја, која пролази кроз транзистор, регулисана потенцијалом јон-селективне мембране³⁴.

2. ТЕРМИНОЛОГИЈА

Због разлика у терминологији коју су аутори употребљавали, IUPAC препоручује јединствену терминологију³⁵ из које наводимо најважније називе:

— Јон-селективна електрода: електрохемијски сензор који реагује на активност јона према Nernst-овој једначини, некада са субнернстовским нагибом. Електрода не мери потенцијал директно као електроде првог и другог реда.

— Уређај за детекцију гаса (гасни детектор)*: Овај уређај представља комплетну електрохемијску ћелију са референтном и детекторском електродом. (Рад овог уређаја објашњен је касније).

— Примарни јон: Примарни је јон онај за чије мерење је конструисана електрода (на пр. K⁺ за калијумову јон-селективну электроду).

— Време одговора: Време потребно да јон-селективна електрода или уређај за детекцију гаса постигне потенцијал мањи за 1 mV од крајњег равнотежног потенцијала након претпостављене тренутне промене активности одређиваног јона.

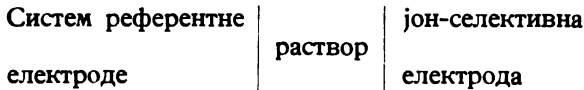
— Коefицијент селективности: Мерило селективности електроде за примарни јон А у присуству интерферујућег јона В.

— Граница детекције: Концентрација одређиване супстанције А при којој потенцијал електроде одступа за 18,24 mV од праволинијског дела калибрационог дијаграма.

* Gas-sensing probe

3. ПРИНЦИП МЕРЕЊА КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ЈОНА

За мерење јон-селективном електродом користи се електрохемијска ћелија:



чија је електромоторна сила (EMS) дата изразом:

$$EMS = E_{rs} - E_j, \quad (1)$$

када је потенцијал система референтне електроде (E_{rs}) позитивнији од потенцијала јон-селективне електроде (E_j). У супротном случају њихова места у једначини (1) су замењена. Како је потенцијал система референтне електроде константан то промене EMS ћелије потичу једино од промена потенцијала јон-селективне електроде проузрокованих променом активности примарних јона у раствору.

Потенцијал јон-селективне електроде даје се обично у односу на потенцијал система референтне електроде, што значи да је електромоторна сила ћелије једнака релативном потенцијалу јон-селективне електроде. У случајевима када је потребно из потенцијала јон-селективне електроде израчунати активност јона, или неку другу величину, треба знати тачну вредност потенцијала система референтне електроде.

Зависност потенцијала јон-селективне електроде од активности примарних јона одређена је једначином Nernst-овог типа:

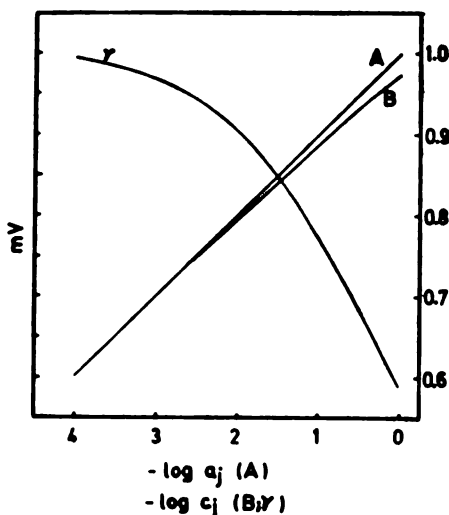
$$E_j = k_0 + (RT/zF) \ln a_i, \quad (2)$$

мада јон-селективне електроде нису електроде ни првог ни другог реда. Константа k_0 у једначини 2 може имати вредности нормалног потенцијала или различите од њих у зависности од типа јон-селективне електроде и одговарајућег процеса успостављања потенцијала.

Потенцијал јон-селективне електроде, па према томе и EMS ћелије, линеарна је функција $\log a_i$. Ако се уместо активности јона употребљава њихова концентрација онда због знатније промене фактора активности γ при концентрацијама већим од 10^{-4} M долази од одступања од праве линије (сл. 1). Одржавање константне јонске јачине раствора, па према томе и константне вредности фактора активности примарних јона, помоћу вишка инертног електролита, даје праволинијску зависност потенцијала јон-селективне електроде од $\log C_i$. Одржавање константне јонске јачине је од битног значаја за практичну примену јон-селективних електрода, што значи да се при коришћењу методе калибрационог дијаграма мерења потенцијала јон-селективне електроде мора вршити при истој јонској јачини како у растворима стандарда тако и у растворима узорака.

Посебно треба нагласити да на потенцијал јон-селективне електроде утичу само „слободни“ примарни јони а не и они везани у комплекс или недисоцирано једињење, што је разлика од низа других метода (поларографије, колимериметрије, итд.). С друге стране ово пружа изузетну погодност за

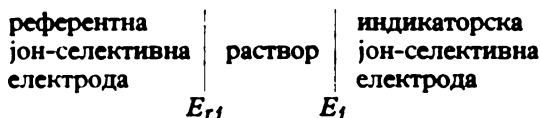
праћење равнотежа у системима, јер се равнотежна концентрација јона може лако мерити.



Сл. 1. Зависност потенцијала јон-селективне електроде од активности (A) и концентрације (B) примарних јона и промена фактора активности са концентрацијом (γ).

4. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА ЋЕЛИЈА И РЕФЕРЕНТНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

Електрохемијске ћелије у принципу могу да буду двојаке: 1) ћелије без додира две течности (без преноса јона) и 2) ћелије са доридом две течности (са преносом јона). Ћелије без преноса, према следећој схеми:



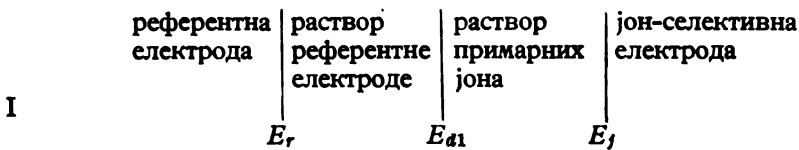
сачињавају две јон-селективне електроде од којих једна има улогу референтне електроде. Електролит мора да садржи константну активност примарних јона референтне електроде док је променљива само активност примарних јона индикаторске јон-селективне електроде. Електромоторна сила ћелије једнака је разлици потенцијала ових електрода:

$$EMS = E_{rj} - E_j, \tag{3}$$

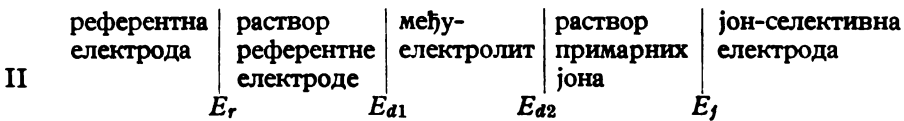
(E_{rj} — потенцијал референтне јон-селективне електроде) под условом да промена активности примарних јона индикаторске електроде не утиче на промену потенцијала референтне јон-селективне електроде. У ћелијама овог типа нема додира две течности па ни појаве дифузионог потенцијала на њему јер су унутрашњи раствори јон-селективних електрода одвојени од раствора примарних јона јон-селективним мембранама. Код овог типа ћелија је потенцијал система референтне електроде идентичан са потенцијалом саме референтне електроде. Ове ћелије су погодне за рад у оним случајевима када и мале промене потенцијала на додиру две течности битно утичу на тачност

мерења. Овај тип ћелије искоришћен је за одређивање нитрата при чему је поред индикаторске нитратне јон-селективне електроде коришћена флуоридна јон-селективна електрода као референтна. У раствору је одржавана константна концентрација флуорида. EMS ћелије је веома стабилна са флукуацијама од 0,02 mV у краћем временском интервалу³⁶. Мада су ове ћелије искоришћене и за градњу индустријских анализатора³⁷ за одређивање флуорида (флуоридна и натријумова јон-селективна електрода као референтна) релативно мало се примењују због потребе да се у већини случајева користе рН-метри или mV-метри са оба улаза високе импеданце, као и због утицаја интерферујућих супстанци. У неким случајевима код ћелија овог типа референтне електроде могу да буду и електроде другог реда. Оне морају да буду уроњене у раствор мереног електролита који мора да садржи константну концентрацију анјона електроде другог реда. Ћелије без преноса користе се, због поменутих тешкоћа при њиховом остварењу, претежно у истраживачке сврхе.

Други тип ћелија са додиром две течности, када се као референтна електрода користи електрода другог реда, без међуелектролита или са међуелектролитом може се представити схематски:



за ћелије без међуелектролита, и



за ћелије са међуелектролитом.

Електромоторне силе ових ћелија дате су изразима:

$$EMS = E_r - E_j + E_{a1} \quad (4)$$

за ћелије без међуелектролита, и

$$EMS = E_r - E_j + E_{a1} + E_{r2} \quad (5)$$

за ћелију са међуелектролитом (E_r — потенцијал референтне електроде). У случају да ћелија има више од једног међуелектролита у једначини (5) расте број чланова E_a . Карактеристика ћелија овога типа је појава дифузионог потенцијала E_a на додиру две течности, који је проузрокован дифузијом јона кроз њихову додорну површину и њиховим различитим транспортним бројевима.

Дифузиони потенцијал на додиру два раствора, на основу термодинамичких извођења дат је једначином:

$$E_a = - (RT/F) \int_1^2 \sum (t_i/z_i) d \ln a_i \quad (6)$$

за i компонената које дифундују кроз додирни слој раствора 1 и раствора 2, чије је наелектрисање z_i , активност a_i и транспортни бројеви t_i . Интегралне ове једначине вршено је од стране више аутора³⁸ за различите системе и случајеве.

Додире две течности, према Guggenheim-у³⁹ подељени су на четири групе: а) Контакти са образовањем континуалних смеша, б) контакти са усмереном дифузијом, с) проточни контакти и д) контакти са слободном дифузијом. Мада се у пракси типови контакта с) и д) доста користе врло су комплексни да би се теоретски обрађивали. За израчунавање дифузионог потенцијала код контакта са усмереном дифузијом (дифузија кроз порозне мембране од синтера, азбеста, керамике и сл.) често се користи Henderson-ова једначина⁴⁰ која се добија из услова да је концентрација C_i супстанције i у дифузионом слоју, који се образује на додиру два раствора општих концентрација C_1 и C_2 , дата изразом:

$$C_i = C_{i(1)} (1-x) + x C_{i(2)}, \quad (7)$$

у коме је x фракција раствора C_2 у дифузионом слоју а $(1-x)$ фракција раствора C_1 . Уношењем овог израза у једначину (6) и њеним интегралнењем добијен је израз за дифузиони потенцијал на контакту две течности:

$$E_d = \frac{RT}{F} \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 + V'_1) - (U'_2 + V'_2)} \ln \frac{U'_1 + V'_1}{U'_2 + V'_2} \quad (8)$$

у коме је $U_1 = \sum (C_+ U_+)_1$, $U'_1 = \sum (C_+ z_+ U_+)_1$, $V_1 = \sum (C_- U_-)_1$ и $V'_1 = \sum (C_- z_- U_-)_1$ за раствор концентрације C_1 , односно аналогне величине за раствор концентрације C_2 . Величине C_- и C_+ су концентрација анијона, односно катјона а U_- и U_+ њихове јонске покретљивости.

Planck-ово решење такође се односи на усмерену дифузију у систему једновалентних јона при међусобном пролазу раствора 1 и 2 кроз порозну мембрану, у којој је дифузија слободна. Полазећи од Nernst-Planck-овог израза за дифузиони флукс I_i дифундујуће јонске врсте i :

$$I_i = -\frac{RT}{F} U_i \left[\frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \ln C_i}{dx} + z_i \frac{F}{RT} C_i \frac{dE}{dx} \right] \quad (9)$$

(dx — дебљина дифундујућег слоја) добија се једначина:

$$\frac{U_2 - U_1}{V_2 - V_1} = \frac{\ln(C_2/C_1) - \ln \xi}{\ln(C_2/C_1) + \ln \xi} \frac{\xi C_2 - C_1}{C_2 - \xi C_1} \quad (10)$$

у којој величине U и V имају значење дато претходно док је $\xi = \exp(E_d F/RT)$, из чега се може израчунати дифузиони потенцијал⁴¹ у систему једновалентних јона. Примена једначине на израчунавање E_d на контакту два раствора, истог једновалентног електролита различитих концентрација даје решење:

$$E_d = \frac{RT}{F} \frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (11)$$

Помоћу једначина (6) и (10) могу се описати и типови дифузионих контакта c) и d) ако су конструисани тако да задовољавају услове Henderson-a и Planck-a. На сличан начин од стране других аутора дата су и решења за системе са поливалентним јонима, дифузијом само једне врсте супстанције, итд.³⁸

Сложеност истраживања дифузионог потенцијала на додиру две течности условљава да је најпогодније стварање таквог течног контакта у коме би овај потенцијал био уклоњен или сведен на занемарљиву величину. Ово се постиже увођењем соног моста између два раствора електролита, у коме је концентрација соли висока, тако да је доминантна дифузија соли из правца соног моста ка растворима које он спаја. Услед овога највећи део струје кроз слој на додиру две течности преносе соли из соног моста. Обично се за сони мост употребљавају засићени или концентровани раствори KCl или NH_4NO_3 , јер ове соли имају блиске вредности U_+ и U_- што доводи до малих вредности дифузионих потенцијала. Код мерења са јон-селективним електродама поред ових супстанција употребљавају се за сони мост и еквивалентни раствори, који су компоновани из више врста соли тако да дају још мање вредности дифузионог потенцијала на течном контакту⁴² (нпр. $3M \text{KCl} + 1M \text{KNO}_3$, итд.). На вредност потенцијала на контакту две течности имају знатан ефекат наелектрисане колоидне честице, односно суспензије, у чијем присуству његова вредност може да буде и преко 200 mV. Из овог разлога поменуте честице морају бити уклоњене.

С обзиром да у већини случајева у ћелији за мерење постоји дифузиони потенцијал, макар и мале вредности, то се мерење потенцијала јон-селективне електроде врши у односу на потенцијал система референтне електроде, који представља збир потенцијала референтне електроде и дифузионих потенцијала на контакту течности:

$$E_{rs} = E_r + \sum E_{dt}. \quad (12)$$

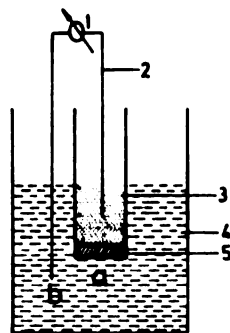
На основу изнетог следи да при мерењу јон-селективним електродама измена у саставу или концентрацији електролита може изазвати промену дифузионих потенцијала и тиме довести до измене потенцијала система референтне електроде.

5. ЈОН-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

Карактеристика јон-селективних електрода је постојање јон-селективне мембране. Она се може окарактерисати као нека фаза између две друге фазе (спољне и унутрашње), која спречава кретање супстанција између њих. Мембрана међутим допушта пролаз једне или више супстанција из спољнег раствора уз различите видове органичења. Карактеристике јон-селективне мембране зависе од тога да ли је она чврста или течна, да ли има јонизоване групе или оне које се могу јонизовати. Постоје међутим и мембране које не подлежу дисоцијацији али зато имају „упражњена места“ у која могу да дођу примарни јони из електрилита. Електрохемијски потенцијал који се успоставља на мембрани која раздваја растворе два електролита је мембрански потенцијал. Ако мембрански потенцијал зависи само од концентрације тачно одређеног јона у спољњем раствору, онда мембрана долази у ред јон-селек-

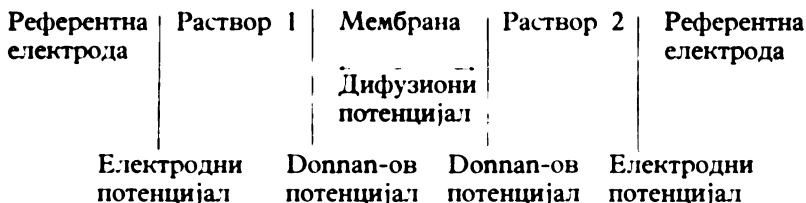
тивних мембрана. На сл. 2а приказана је схематски јон-селективна електрода са јон-селективном мембраном.

За мерење потенцијала јон-селективне електроде саставља се ћелија, дата на сл. 2. Ако су спољна и унутрашња референтна електрода једнаке (нпр. Ag/AgCl електроде) и нема дифузионог потенцијала на додиру раствора електролита и раствора референтне електроде, онда је EMS ћелија једнака мембранском потенцијалу. У противном случају EMS ћелије је једнака разлици потенцијала система референтне електроде и потенцијала јон-селективне електроде. Потенцијал јон-селективне електроде једнак је збиру потенцијала унутрашње референтне електроде и мембранског потенцијала.



Сл. 2. Ћелија за мерење јон-селективном електродом. а-јон-селективна електрода; б-референтна електрода; 1-mV метар; 2-унутрашња референтна електрода; 3-електролит унутрашње референтне електроде; 4-електролит; 5-јон-селективна мембрана.

Мембрански потенцијал дефинише се као промена потенцијала кроз мембрану која раздваја два раствора електролита. Он може да настане успостављањем дифузионог потенцијала у мембрани проузрокованог различитом покретљивошћу јона. Он такође може да настане стварањем електростатичког потенцијала при додавању наелектрисаних супстанција у један од раствора а које не могу да прођу кроз мембрану. Овај задњи случај сачињава Gibbs-Donnan-ов систем. Када мембрана нема фиксни потенцијал онда је мембрански потенцијал једнак дифузионом потенцијалу. У овом случају на његово израчунавање може се применити Nernst-Planck-ова једначина, (9), коју је примењивало више аутора⁴³. Ако мембрански потенцијал настаје као последица стварања Donnan-овог потенцијала и дифузије у мембрани онда је он једнак суми дифузионог и Donnan-овог потенцијала. При оваквом начину успостављања потенцијала електрохемијска ћелија може, према Teorell-у, Meyer-у и Sievers-у^{44,45} да се представи схемом:



Теоријска решења за израчунавање EMS ове ћелије могу се поделити углавном у три категорије, на основу облика једначине флукса дифузије која се примењује у израчунавању⁴⁶. Прва група теоријских решења засно-

вана је на Nernst-Planck-овој једначини флукса или њеним побољшаним облицима. Теоријска решења заснована на принципима псеудотермостатске и иреверзибилне термодинамике сачињавају другу групу. Трећа група теоријских решења заснива се на теорији апсолутне брзине процеса. Сва ова решења су слична, мада зависно од система на који се примењују једно од њих има извесну предност. Међутим, трећа група решења захтева доста сложену и специфичну експерименталну проверу, што је основна тешкоћа њене примене.

Од већег броја теорија мембранског потенцијала поменућемо оне које се најчешће користе. Полазећи од тога да две фазе у равнотежи имају једнак електрохемијски потенцијал, Teorell, Meyers and Sievers^{44,45,47} су извели једначину мембранског потенцијала, кога сачињава разлика два Donnan-ова потенцијала и дифузиони потенцијал, када су у раствору присутни једновалентни јони:

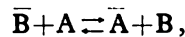
$$E_j = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{a'' (4a'^2 + \bar{X}^2)^{1/2} + \bar{X}}{a' (4a''^2 + \bar{X}^2)^{1/2} + \bar{X}} + \bar{U} \ln \frac{(4a'^2 + \bar{X}^2)^{1/2} + \bar{U}\bar{X}}{(4a''^2 + \bar{X}^2)^{1/2} + \bar{U}\bar{X}} \right]. \quad (13)$$

Са a' и a'' означене су активности јона у два раствора који су раздвојени мембраном, \bar{X} је концентрација јоногенних група у мембрани, док величина \bar{U} има значење дато раније. Црта изнад симбола величине означава да се она односи на мембрану.

Ако јон-селективна мембрана дели раствор два електролита AX и BX, долази до успостављања бијонског потенцијала, који је према Helfferich-у⁴⁸ дат једначином:

$$E_j = \frac{RT}{F} \left[\frac{\bar{D}_B - \bar{D}_A}{\bar{D}_A z_A - \bar{D}_B z_B} \ln \frac{\bar{D}_B z_B}{\bar{D}_A z_A} + \frac{1}{z_A z_B} \ln K'_{BA} + \frac{z_A - z_B}{z_A z_B} \ln \frac{\bar{C}}{C'_A} + \frac{1}{z_B} \ln \frac{C_A'}{C_B''} + \ln \frac{\gamma_A'^{1/2A}}{\gamma_B''^{1/2B}} \right] \quad (14)$$

у којој су са \bar{D} означени дифузиони коефицијенти одговарајућег јона у чврстој фази, са C' и C'' концентрације у растворима које раздваја мембрана, а са K_{BA} је означен кориговани моларни коефицијент за реакцију размене:



дат односом коефицијената активности супстанција А и В у чврстој фази. За случај када је $z_A = z_B$, добија се једноставан израз за потенцијал мембране:

$$E_j = \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{\bar{D}_A a'_A \gamma_B}{\bar{D}_B a'' \gamma_A}. \quad (15)$$

Када мембрана раздваја два електролита у којима има више јона, AX, BX, CX, у првом и PX, QX, RX, у другом, долази до успостављања

мултијонског мембранског потенцијала⁴⁸. За овај случај, полазећи од Nernst-Planck-ове једначине, изведен је израз за потенцијал:

$$E_j = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{\sum_i \bar{D}_i a_i' / \gamma_i'}{\sum_j D_j a_j'' / \gamma_j''} \quad (16)$$

у коме се i односи на јоне A, B, C, ... а j на јоне P, Q, R, ...

Применом задње једначине на електроде са јоноизмењивачком мембраном:



при чему мембрана није пермеабилна за јоне B, C, ..., горњи израз добија облик Nernst-ове једначине:

$$E_j = (RT/z_A F) \ln (a_A' / a_A''). \quad (17)$$

Сличан израз може се добити и када је мембрана пермеабилна за јоне B или C, ... али под условом одређеног односа дифузионих коефицијената и фактора активности јона A и јона B, C ... у мембрани.

За јоноизмењивачке процесе на чврстој мембрани³⁸ изведен је израз за потенцијал мембране полазећи од израза за константу јоноизмењивачке равнотеже, K , (или емпиријског израза за ову константу који узима у обзир и особине мембране) Nernst-Planck-ове једначине, Donnan-овог потенцијала и услова да је у стању равнотеже једнак електрохемијски потенцијал супстанција A, односно B, у раствору и у мембрани. Ако су A и B једновалентни јони, када је концентрација у унутрашњем раствору константна, израз за потенцијал има облик:

$$E_j = \text{const} + (nRT/F) \ln [a_B^{1/n} + (K_{sA} a_A)^{1/n}], \quad (18)$$

у коме је n — константа која зависи од врсте и особина мембране а K_s је константа селективности. Ова константа је дата односом:

$$K_{s(A/B)} = K(u_A/u_B)^n. \quad (19)$$

Сличне једначине изведене су и за системе са другим валентним стањима јона као и за општи случај уз услов да је $n=1$:

$$E_j = \text{const} + (RT/z_i F) \ln [a_i + \sum_{j \neq i} K_{s(ij)} (a_j)^{z_i/z_j}] \quad (20)$$

што представља проширени облик раније изведене једначине за потенцијал стаклене електроде.

Код течних јон-селективних мембрана обично је течан јоноизмењивач растворен у органском растварачу, нерастворном у води. Јоноизмењивач може да буде дисоциран или електронеутралан. За разлику од чврстих јон-селективних мембрана у којима су јони чврсто везани у структуру матрице, код течних јоноизмењивача јоноизмењивачке групе су покретне. Процеси

код течних јон-селективних мембрана могу се за ова два случаја схематски показати:

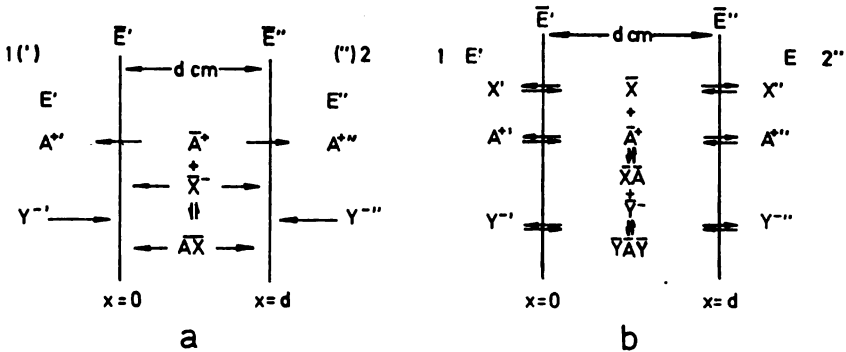


Схема а) Течна јон-селективна мембрана са активном супстанцом у јонизованом облику.

Схема б) Течна јон-селективна мембрана са активном супстанцом у нејонизованом облику.

У случају када у мембрани имамо јонизован лиганд (схема а) онда јон A^+ може слободно пролазити кроз површину мембране у правцу раствора 1 и 2. Места за његово везивање, лиганди X^- , крећу се у мембрани коју могу да напусте и са јоном A^+ граде јонски пар у мембрани. Којон Y^- не може због одбијања од стране лиганда X^- да уђе у мембрану. Због овог процеса на свакој граници фаза мембране долази до стварања потенцијала E_1 и E_2 . Израчунавање потенцијала течне мембране вршило је више аутора⁵⁰⁻⁵³. Полазећи од равнотеже у систему водена фаза — мембрана, Nernst-Planck-ове једначине за дифузиони флуks и електрохемијског потенцијала добија се доста сложен општи израз. За случај када је лиганд потпуно дисоциран добија се релативно једноставан израз:

$$E_j = -(RT/z_i F) \ln (\bar{u}_i k_i a_i'' / \bar{u}_i k_i a_i') \quad (21)$$

у коме је $k_i = \exp(\mu_i^0 - \bar{\mu})$; μ_i^0 је електрохемијски потенцијал јонске врсте i . Решење за асоциране лиганде је такође доста сложено али даје једначину Nernst-овог типа.

У случају када је лиганд електронеутралан (схема б) кроз додирну површину фаза електролита и мембране могу пролазити примарни јони, лиганди и анјони примарног јона, који се у мембрани налазе у равнотежи са продуктима реакције, комплексним катјоном AX^+ и неутралним комплексом XAY . Полазећи од услова датих као и у претходном случају³⁸, изведени су изрази за потенцијал јон-селективне мембране, који су такође доста сложени. За поједине случајеве добијају се изрази за потенцијал мембране слични једначини (21), тј. потенцијал ове јон-селективне мембране одређен је једначином Nernst-овог типа.

6. СЕЛЕКТИВНОСТ ЈОН-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА

Мада би се очекивало да јон-селективне електроде реагују само на примарне јоне, не постоји ни једна која неће реаговати и на присуство других

јона. Из овога следи да ће у присуству интерферујућих јона потенцијал електроде зависити и од концентрације примарних и од концентрације интерферујућих јона. У већини случајева осетљивост електроде је далеко мања према интерферујућим него према примарним јонима. Степен селективности електроде за примарни јон А у односу на интерферујући јон В изражава се коефицијентом селективности, $K_{s(A/B)}$, који следи из опште једначине за потенцијал јон-селективне електроде:

$$E_j = E_j^0 + (RT/z_A F) \ln(a_A \cdot \sum_B K_{s(A/B)} a_B^{z_A/z_B}) \quad (22)$$

а која се може да примени на већину електрода. Знак $+$ важи када је А — катјон а знак $-$ када је А — анијон. Уколико је електрода селективнија за примарни јон А у присуству интерферујућег јона В утолико је вредност коефицијента селективности мања од јединице, и обрнуто. Ако је коефицијент селективности већи од јединице, примена електроде за одређивање примарног јона у присуству интерферујућег јона није могућа.

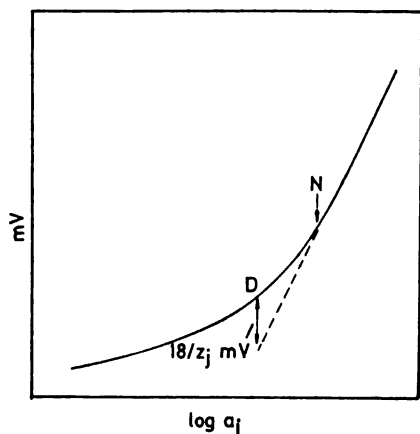
Коефицијент селективности одређен је величинама које следе из једначине за потенцијал мембране, зависно од њеног типа. За мембране од чврстог јоноизмењивача одређен је једначином (19). За јон-селективне електроде са мембранама од тешко растворних соли (нпр. типа AgCl) потенцијал електроде одређен је једначином (18) (у којој је $n = 1$) док је вредност коефицијента селективности дата односом производа растворљивости соли примарног и интерферујућег јона: $K_{s(A/B)} = L_{AX} / L_{BX}$. За течне мембране са дисоцираним лигандима константа селективности одређена је односом $\bar{u}_i K_i / \bar{u}_j K_j$. Нешто сложенији изрази, који су одређени покретљивостима јона у фази мембране и коефицијентима расподеле између мембране и водене фазе, одређују вредност коефицијента селективности за остале врсте течних мембрана.

Одређивање вредности коефицијента селективности може да се врши израчунавањем преко поменутих једначина, што је могуће учинити када су познате вредности параметара који је одређују (као код мембрана на бази сребро-халогенида). Други начин, који се чешће примењује, је експериментално одређивање вредности $K_{s(A/B)}$ преко једначине (22). Оно је засновано на мерењу серије раствора са константном активношћу примарног јона и променљивом активношћу интерферујућег јона, и обрнуто, и рачунским или графичким израчунавањем коефицијената селективности.

7. ГРАНИЦА ДЕТЕКЦИЈЕ

Граница детекције је једна од битних карактеристика јон-селективне електроде. Она је до сада дефинисана на више начина, зависно од типа електроде и услова мерења. Њена дефиниција по предлогу IUPAC-а дата је раније, а илустрована је на сл. 3. Како калибрациони дијаграм у ширем опсегу концентрација након праволинијског дела прелази у криволинијски, то се дефинише и неристовска граница детекције која представља минималну концентрацију испод које калибрациони дијаграм одступа од праве линије. Ова граница и праволинијски део је онај који се најчешће користи.

Нагиб праволинијског дела према једначини за потенцијал јон-селективне електроде треба да износи 59 mV на 25° за једновалентне јоне. Као нернстовски нагиби узимају се и они који имају вредност од 55 mV , док се код јон-селективних електрода, код којих је нагиб мањи од 55 mV , користи термин суб-нернстовски нагиб под условом да је потенцијал електроде линеарна функција $\ln a_i$.



Сл. 3. Калибрациони дијаграм са границом детекције D и Nernst-овском границом N.

Криволинијски део калибрационог дијаграма при нижим концентрацијама карактерише све мања реверсибилност са даљим смањивањем концентрације, што уједно доприноси повећању времена одговора електроде, односно повећању броја тачака за конструисање калибрационог дијаграма.

Граница детекције и нернстова граница детекције зависе такође и од раствора електролита. Најниже границе добијају се у чистим разблаженим растворима примарних јона. Повећање укупне концентрације супстанција у раствору и присуство интерферујућих агенаса помера обе границе детекције ка вишим вредностима, што практично значи да оне зависе од састава електролита у коме се врши мерење. Врста јон-селективне мембране такође утиче на обе границе детекције јона. На пример, калијумова јон-селективна електрода са мембраном од стакла има око 2 потенције вишу границу детекције него када је примењена течна мембрана (са валиномицином).

Полазећи од састава јон-селективне мембране може се доћи до границе детекције. На пример, за сребро-халогенидне мембране граница детекције одређена је производом растворљивости одговарајућег сребро-халогенида. Уколико је концентрација јона халогена или сребра, у чистим растворима, нижа од концентрације одређене производом растворљивости, доћи ће до растрвања мембране да би се постигла поменута концентрација. Ова појава онемогућава мерење нижих концентрација. Међутим, код ових мембрана снижење температуре изазива снижење границе детекције, што је последица смањења производа растворљивости. Код мембрана са јонизмењивачима (чврстим или течним) на границу детекције утичу величине које дефинишу потенцијал мембране а које је доста тешко одредити да би се омогућило израчунавање границе детекције.

8. ВРЕМЕ ОДГОВОРА

Време постизања равнотежног потенцијала електроде је такође карактеристична величина за јон-селективну электроду и није једнозначно одређена. Уколико је већа концентрација примарних јона, време одговора је краће. Најкраће време одговора имају јон-селективне електроде са чврстим мембранама и оно се креће од неколико десетина секунди до десетак минута. Код јон-селективних електрода са течном или чврстом јоноизмењивачком мембраном време одговора је дужи и креће се и до око тридесет минута. Поред врсте мембране и начина њеног прављења, концентрација електролита, врста електролита и сл. имају одраз на време одговора, па је његова вредност везана за поменуте параметре а не за врсту јона који се одређују.

9. ЕЛЕКТРОЛИТ

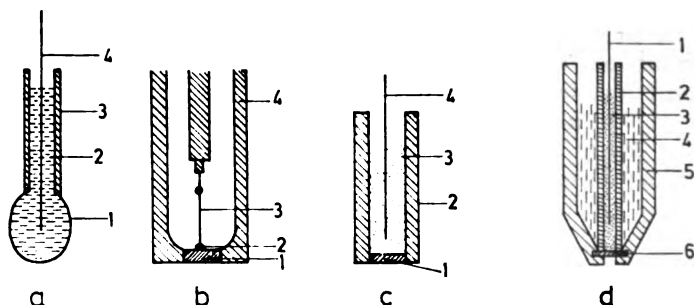
Поред састава и концентрације електролита у коме се налазе растворени примарни јони, једна од битних величина је и њихов фактор активности. За прецизну калибрацију јон-селективних електрода користе се израчунати фактори активности примарног јона за дати електролит. Израчунавање се врши полазећи од конвенције да је $\gamma_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{K}^+}$ у раствору KCl^{54} , или неких других услова. Бројчане вредности ових коефицијената израчунавају се из измерене вредности средњег коефицијента активности. Познајући вредности поменутих коефицијената активности могуће је одредити коефицијенте активности анјона из измерених средњих коефицијената активности одговарајућих калијумових соли, односно катјона на основу измерених средњих коефицијената активности њихових хлоридних соли.

Сем у воденим растворима, јон-селективне електроде могу да се користе и за мерења у неводеним растворима, под условом да не долази до хемијског реаговања. Потенцијал јон-селективне електроде зависи у овом случају од врсте растварача, тачније његове диелектричне константе. Тако на пример потенцијал бромидне јон-селективне електроде (за 10^{-4} M Br^-) мења се са 55 mV за воду ($\epsilon = 78,54$) на -148 mV за сирћетну киселину ($\epsilon = 6,15$)⁵⁵. Уједно могу се променити и границе детекције, време одговора, коефицијент селективности и друге величине које карактеришу электроду.

10. КОНСТРУКЦИЈА ЈОН-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА

Конструкција јон-селективних електрода може да се види са сл. 4. У односу на остварење контакта унутрашњег дела мембране разликујемо два типа електрода: а) електроде са унутрашњом референтном электродом и б) електроде са унутрашњим чврстим контактом. Код типа а) обично је унутрашња референтна електрода једна од електрода другог реда (Ag/AgCl или каломелова) док је код типа б), који се користи код чврстих мембрана на бази тешкорастворних соли сребра, унутрашња страна мембране спојена са проводником лепком на бази епокси-смола који садржи прах сребра, те је проводан. Изузев стаклених електрода тело електроде прави се обично од пластичне масе.

С обзиром на материјал коришћен при изради мембране можемо их поделити на: 1) стаклене мембране, 2) чврсте мембране (тешко растворне соли или чврсти јонизмењивачи) и 3) течне мембране (од течних јонизмењивача).



Сл. 4. а) Јон-селективна електрода са стакленом мембраном. 1-Стаклена мембрана; 2-електролит унутрашње референтне електроде; 3-тело електроде; 4-унутрашња референтна електрода. б) Јон-селективна електрода са чврстим контактом. 1-чврста мембрана; 2-проводни лепак; 3-контактна жица (Ag); 4-тело електроде. в) Јон-селективна електрода са течним контактом. 1-чврста мембрана; 2-тело електроде; 3-електролит унутрашње референтне електроде; 4-унутрашња референтна електрода. д) Јон-селективна електрода са течном мембраном. 1-унутрашња референтна електрода; 2-тело унутрашње референтне електроде; 3-раствор унутрашње референтне електроде; 4-раствор активне супстанције; 5-тело електроде; 6-порозна мембрана.

11. СТАКЛЕНЕ МЕМБРАНЕ

Стаклене мембране развијене су не само за одређивање јона H^+ већ и низа једно- и двовалентних катјона — Na, K, Li, Cs, Rb, Ca, Ba, Mg, Sr^{56} . У састав стакла, зависно од врсте примарних јона, улази низ елемената (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , H_2O , P_2O_5 , Li_2O , Cs_2O , BaO) у различитим комбинацијама и различитом процентуалном саставу.

Коришћење стакла⁵⁷ за мембране засновано је на томе да структуру стакла сачињава нерегуларна тетраедарска мрежа кисеоника при чему је у центру тетраедра Si. Мостни кисеонични атоми који спајају два атома Si не могу да вежу катјоне, за разлику од немостних атома који се као негативно наелектрисани спајају са једновалентним катјонима. Двовалентни катјони везују се за два немостна кисеоникова атома. Катјони се смештају у међупросторе у мрежи који су у суседству са немостним атомима кисеоника. Размена ових катјона са катјонима из раствора доводи до успостављања потенцијала.

Лоше особине стаклених електрода су висок отпор, нарочито ако су присутни земноалкални елементи, потенцијал асиметрије, релативно велика интерференција H^+ и NH_4^+ јона и старење мембране (мада могу да се примењују око 2 године). Погодност стаклених електрода је у њиховој компак-

тности, која омогућава израду микроелектрода, као и релативно великој инертности на присуство низа агенаса.

Изузимајући стаклене јон-селективне електроде за одређивање рН, које се широко примењују, највише су развијене натријумове а затим калијумова јон-селективна електрода. Нагиб ових електрода се креће од 55—59 mV зависно од типа електроде и времена стајања. Граница детекције натријумових електрода креће се између 10^{-5} и 10^{-4} M, мада у појединим случајевима иде и до $5 \cdot 10^{-9}$ M. Граница детекције калијумових електрода, зависно од типа, иде и до 10^{-6} M. Знатна је интерференција NH_4^+ , Ag^+ , Na^+ , Li^+ и Rb^+ јона⁵⁹. Натријумова и калијумова јон-селективна електрода су највећу примену нашле у биолошким истраживањима, посебно у експериментима *in vivo*, где се у виду микроелектрода користе и за интрацелуларна мерења^{56,60,51}. Натријумова стаклена јон-селективна електрода најчешће се користи и за остале видове примене.

12. ЧВРСТЕ МЕМБРАНЕ

Мембране од тешко растворних соли могу се применити када у кристалу одговарајуће соли постоји нека мобилна јонска врста која може да пренесе наелектрисање. Код мембрана на бази сребро-халогенида ту улогу има Ag^+ јон који се Frenkel-овим механизмом креће кроз мембрану⁶². Код мембрана од LaF_3 покретан је F^- јон док је LaF_2^+ јон чврсто везан у решетки. Додатак малих количина Eu јона побољшава провођење код ове мембране. Како је провођење изазвано постојањем дефеката у кристалној структури и појавом упражњених места, то се само јони одређених карактеристика могу кретати кроз кристалну структуру. Остали јони не могу да утичу на проводљивост мембране. С обзиром на механизам преноса наелектрисања код мембрана на бази сребро-халогенида, могуће је остварење сувог контакта са проводним лепком јер је сребро дисперговано у њему у контакту са Ag^+ јонима у мембрани, па се понаша као среброва електрода⁶³. Када се као унутрашња електрода користи електрода другог реда, онда унутрашњи раствор треба да садржи кореспондентне јоне референтне електроде и јонске врсте у мембрани (нпр. унутрашњи раствор флуоридне електроде садржи Cl^- и F^- јоне када је унутрашња електрода $\text{Ag}|\text{AgCl}$).

С обзиром на начин прављења, чврсте јон-селективне мембране на бази тешко растворних соли могу бити хомогене или хетерогене. Хомогене мембране израђују се од монокристала, топљењем соли или пресовањем праха под притисцима од неколико t/cm^2 . Хетерогене мембране могу да садрже матрицу од тешко растворне соли или неког другог инертног материјала. Од начина прављења мембране зависе и особине јон-селективне електроде.

Флуоридна јон-селективна електрода има најбоље особине када је мембрана израђена од монокристала LaF_3 допингованог са EuF_2 ²². Мембрана од пресованог BiF_3 ⁶⁴ у односу на претходну има вишу границу детекције. Хомогене мембране на бази тешкорастворних соли калцијума и баријума као и хетерогене мембране на бази тешкорастворних соли диспергованих у матрици од силиконске гуме или пластичних маса, заостају у односу на претходне две мембране.

Мембране од монокристала AgCl и AgBr ⁶⁵ одгреваног на 320° имају границу детекције 10^{-5} M, што важи и за мембране од пресованог AgJ ⁶⁶.

Ове мембране су фотоосетљиве и имају велики отпор. Ради побољшања особина смеша $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AgX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) добијена таложењем, пресује се у пастиле⁶⁷, при чему понашање пастиле зависи од услова пресовања⁶⁸. Добијене мембране, у којима Ag_2S има улогу матрице, практично нису фотоосетљиве, имају добру проводљивост, коју осигурава присуство Ag_2S , а понашају се као халогенске мембране због знатно мање растворљивости Ag_2S него одговарајућих сребро-халогенида. Копреципитацијом добијена смеша $\text{Hg}_2\text{S} \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ након пресовања у пастиле користи се као хлоридна јон-селективна мембрана⁶⁹ са нишком границом детекције него мембране на бази сулфида. Поред поменутих начина припреме, јон-селективна мембрана може бити остварена уроњавањем графитног штапића у растоп халогенида сребра или смеше халогенида и сулфида сребра при чему се графит импрегнише овим солима. Након третирања ове мембране са органским растварачима у циљу постизања њене хидрофобности, она се може користити без унутрашње референтне електроде као јон-селективна електрода⁷⁰.

Код хетерогених мембрана преципитат среброхалогенида је распоређен у матрици од парафина или силиконске гуме^{18,71,72}. Квалитет мембране зависи од процента халогена. Пре употребе морају се држати 1—2 часа у раствору одговарајуће калијум-халогенидне соли.

Електроде са мембранама на бази сребро-халогенида користе се као јон-селективне електроде за Cl^- , Br^- , I^- и Ag^+ јоне, са границом детекције одређеном производом растворљивости одговарајућег халогенида, мада нернстовска граница детекције може да варира зависно од начина израде електроде. У овој серији халогенидних мембрана најпогоднија за одређивање Ag^+ јона је мембрана на бази $\text{AgI} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$. Интерферујући јони за поменуте мембране су халогенидни јони и Ag^+ јони са коефицијентима селективности датим односом производа растворљивости одговарајућих халогенида сребра. Поред њих интерферујући јони су и S^- као и анјони који са Ag^+ јонима граде стабилне комплексе (CN^- , SCN^- , OH^-). Горња граница концентрације примарних јона је ограничена на 1 М за хлоридну и бромидну а 0,2 М за јодидну электроду због грађења растворних комплекса који доводе до делимичног растварања мембране.

За одређивање сулфида користи се хомогена мембрана на бази пресованог Ag_2S , која је веома селективна. Интерферујући агенси су јони живе и делимично цијаниди. Може се користити у опсегу концентрација од засићених раствора до 10^{-8} М, где је и граница детекције⁷³.

За одређивање цијанида могу се применити халогенидне јон-селективне електроде, од којих је због најниже границе детекције најповољнија јодидна јон-селективна електрода. Интерферујуће супстанције су исте као и код јодидне јон-селективне електроде. Опсег концентрација у коме се користи је 10^{-5} —0,2 М, јер при вишим концентрацијама долази до растварања мембране.

И поред покушаја за стварање чврстих мембрана на бази тешкорастворних соли за одређивање других анјона, до сада нису добијени задовољавајући резултати³⁸.

За детекцију катјона највише су развијене јон-селективне електроде за одређивање јона Ag^+ , Cu^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} и Cd^{++} на бази мембрана од сулфида ових елемената, или смеше сулфида. За одређивање Ag^+ јона најпогоднија је Ag_2S мембрана. Кадмијумова јон-селективна електрода може да има мембрану од смеше Ag_2S , CdS и Cu_2S ⁷⁴. Бакрове јон-селективне електроде израђују се на бази сулфида једновалентног или двовалентног бакра, зависно

од намене. За бакар је такође развијена и мембрана на бази нестехиометриског селенида бакра ($\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$)⁷⁵.

Ради одређивања амонијум јона наgraђена је јон-селективна електрода са чврстом мембраном од органског материјала чији састав није објављен⁷⁶ а производи је фирма Beckman. Калцијумове јон-селективне мембране садрже матрицу од поливинилхлорида са јоноизмењивачем селективним на калцијум, који се добија растварањем дидецилфосфорне киселине у диноктилфенил-фосфату и преведеним у калцијумов облик са CaCl_2 ⁷⁷. Поред овог коришћен је и низ других агенаса са јон-селективним особинама али добијене мембране имају кратак век трајања. Јон-селективна електрода за цезијум има мембрану од тешкорастворног цезијум-12-молибдофосфата у матрици од GE силикона⁷⁸, док калијумова јон-селективна чврста мембрана има у матрици од силиконске гуме валиномицин као активну компоненту⁷⁹, било чист или са додатком других агенаса. Сем за поменуте катјоне чињени су покушаји за грађење чврстих јон-селективних мембрана и за Na^+ и UO_2^+ јоне на бази органских комплекса као и за Tl на бази соли са молибденфосфорном или волфрамфосфорном киселином.

13. ТЕЧНЕ МЕМБРАНЕ

Течне мембране направљене су обично од порозне пластичне масе, синтерованог стакла или другог инертног порозног материјала⁸⁰ који се натопа растварачем или течношћу веома нерастворном у води и са ниским напоном паре. Ако ова течност има висок коефицијенат вискозности, онда се мембрана може дуго времена употребљавати. Ако је диелектрична константа употребљена течности ниска, тада долази до асоцијације молекула. Неке од ових особина поседују супстанције са дугим низом угљоводоника у молекулу.

У циљу грађења јон-селективних течних мембрана коришћен је низ супстанција. Селективност ових мембрана зависи првенствено од селективности јоноизмењивачког процеса. Велики број течних јоноизмењивача је прихваћен у циљу грађења јон-селективних мембрана^{81,82}. Међутим катјонски и анјонски јоноизмењивачи имају слабу селективност. Знатно је боља селективност електронеутралних макроцикличких једињења према појединим катјонима. Ова једињења припадају депсипептидима, макротетралидима, полиетрима као и неким другим типовима једињења, и граде комплексе са катјонима метала.

Јоноизмењивачи који се користе за грађење течних јоноизмењивачких јон-селективних мембрана су на пример кватернерна амонијумова база триоктилпропиламонијум-хидроксид (анјонски измењивач) и аналогни секундарни и терцијарни амини, киселине као на пример димонилнафтилсулфонска киселина, монодиноктилфенилфосфорна киселина (катјонски измењивачи), као и раствори дитизонатних соли метала у органским растварачима.

За одређивање K^+ служи првенствено мембрана на бази валиномицина раствореног у дифенил-етру или растварачима чије име није познато, која има најбољу селективност у односу на алкалне катјоне⁸³, са границом детекције 10^{-5} M. Јон-селективна електрода за детекцију натријума има мембрану од смеше засићених раствора монактина и нонактина у трис(2-етил-хексил)-фосфату са опсегом детекције 10^{-1} — 10^{-5} M. За калцијум је развијена мем-

брана на бази калцијумове соли течног јоноизмењивача који се добија растварањем додецилфосфорне киселине у ди-*n*-октилфенил фосфату са линеарношћу потенцијала у опсегу концентрација 10^{-5} — 10^{-1} M⁸⁴. Сем за поменуте катјоне, развијене су мембране за одређивање Ba^{++} , на бази комплексне соли баријума са нонилфеноксиполиетилен-етанолом и натријум-тетрафенил-боратом у раствору *p*-нитроетилбензола, Cu^{++} јона⁸⁶, на бази јоноизмењивача са мрежом $R-S-CH_2COO^-$ у целулозној мембрани, Fe^{3+79} , на бази раствора хемина у нитробензолу и Pb^{++86} , са мембраном сличног састава као и за одређивање бакра. Одређивање молибдена врши се електродом која има мембрану од бистетраетиламонијум пентатиоцијанато-оксимолибдата у раствору смеше нитробензола и *o*-дихлорбензола са матрицом од природне гуме. Ова мембрана реагује на молибден у комплексном анијону а не и на молибдатни анијон⁸⁷. За одређивање селена може се употребити мембрана коју сачињава засићен раствор 3,3' — диаминобензидина у хексану⁸⁸, док соли које дају Севрон црвено, Севрон црвено GL, флавиндилин О са хексахлороантимонатом (V) или тетрачлороталијумом (III), растворене у *o*-дихлорбензолу са матрицом од природне гуме⁸⁹, служе за грађење мембране за одређивање антимоана, односно талијума. Цинк-селективна мембрана добијена је растварањем соли брилијант зелено — тетрацианатоцинката(II) у *o*-дихлорбензолу а као матрица служила је природна гума⁹⁰.

За одређивање анијона могу да служе мембране на бази кватернерних амонијумових соли, као на пример соли трикаприлметиламонијум јона (Аликвот 336S) растворене у 1-деканолу⁹¹ (за перхлорате, тиоцијанате, нитрате, бромиде, хлориде, сулфате, формијате, ацетате, пропионате, бензоате, *m*-толуате, *p*-толуолсулфате и салицилате) или соли Аликвота 336S и аминокиселина у раствору деканола за мембране селективне према аминокиселинама⁹². За низ мембрана селективних према органским киселинама коришћене су као активна компонента њихове соли, фенантролинске, трифенилметанске, итд³⁸. Највише су развијене јон-селективне мембране за одређивање нитрата на бази соли са трис(4,7-дифенил-1,10-фенатролин)-гвожђем(II), трис(1,10-фенатролин)-гвожђем(II) или тетрахептиламонијум јоном у нитробензолу, хлороформу или *n*-амил-алкохолу као растварачу⁹³. Фенантролин и фенатролински деривати су искоришћени као активна супстанција за прављење јон-селективних мембрана за одређивање перхлората, од којих је најселективнија електрода од *o*-фенантролинског комплекса $Fe(II)$ у раствору нитробензола⁹⁴. За одређивање двобазног фосфатног анијона могу да послуже мембране на бази хлоридних соли примарних или кватернерних амина⁹⁴. Брилијант зелено — тетрафлуороборат у раствору хлоробензола може се користити за израду мембрана селективних према BF_4^- јонима⁹⁶. Октадецилдиметилбензил-амонијумтиоцијанат у раствору нитробензола служи као активна компонента јон-селективне мембране за одређивање тиоцијанатног јона⁷⁹. Карбонатни јони могу се одређивати користећи електроде са јон-селективном мембраном на бази три(*n*-октил)метиламонијум хлорида у трифлуороацетил-*p*-бутилбензолу⁹⁷.

Релативно велики избор активних компоненти дао је могућност за налажење састава за конструкцију јон-селективних електрода ради одређивања низа специфичних јона³⁸.

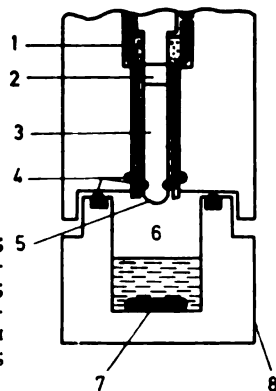
Селективност јон-селективних електрода са течном мембраном као и њихова осетљивост може у неким случајевима да буде као и код примене

чврстих јон-селективних мембрана. Међутим опсег концентрација у којима се могу употребити течне и чврсте јон-селективне мембране је различит; стаклене и чврсте јон-селективне мембране, сем изузетних случајева, могу се користити од нернстовске границе детекције до засићених раствора, док се течне јон-селективне мембране користе максимално до концентрације 0,1 M, после које настају промене у раду електроде. Такође, веће концентрације интерферујућих супстанција неповољно делују на течне мембране, што је код чврстих мембрана знатно ређи случај. Код већине јон-селективних електрода са течном мембраном нагиб калибрационог дијаграма је нернстовски, док је код електрода са чврстом мембраном близак теоријској вредности.

Без обзира на добре или лоше особине јон-селективних електрода њихова „селективност“, иако није апсолутна, пружа знатна олакшања у раду, нарочито у брзини одређивања. Посебна им је погодност што се са њима могу одређивати концентрације примарних јона просечно у оквиру четири потенције, а у неким случајевима и до шест потенција, са скоро једнаком процентуалном грешком, што остале методе углавном не поседују.

14. УРЕЂАЈ ЗА ДЕТЕКЦИЈУ ГАСА

Уређај за детекцију гаса је комплетна електрохемијска ћелија⁹⁹ састављена из јон-селективне електроде и референтне електроде уроњених у одговарајући раствор интерног електролита (сл. 5). У већини случајева интерни



Сл. 5. Схема гасног детектора. 1-интерни електролит; 2-унутрашња референтна електрода са својим електролитом; 3-јон-селективна или стаклена електрода; 4-заптивачи; 5-стаклена или јон-селективна мембрана са филмом интерног електролита; 6-мерни гас истиснут из раствора; 7-магнетна мешалица; 8-суд за анализирани узорак.

електролит је распоређен у виду танког слоја на електроди. Овај систем електрода налази се у суду у који се уводи гас или се погодном реакцијом развија из раствора узорка. Развијени гас се раствара у интерном електролиту и његова концентрација мери јон-селективном електродом. Други начин конструкције ћелије разликује се од претходног тиме што интерни раствор и спољњу атмосферу или спољни електролит раздваја хидрофобна мембрана, која само допушта пролаз гасова у интерни електролит, у коме се они растварају. У принципу, код уређаја за детекцију гаса јон-селективна електрода не детектује примарну супстанцу, већ продукте настале њеном интеракцијом са интерним електролитом.

До сада су највише развијени детектори за одређивање NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_2 , H_2S , HCN , HF , CH_3COOH , Cl_2 , Br_2 и I_2 . Одређивање NH_3 , CO_2 , SO_2 , NO_2 , CH_3COOH и Cl_2 врши се са уређајем који има стаклену электроду док је интерни електролит различит, зависно од врсте одређиваног гаса. За амонијак је електролит NH_4Cl , за CO_2 је NaHCO_3 , за SO_2 је NaHSO_3 а за CH_3COOH је раствор CH_3COONa . При растварању гаса ствара се киселина која са присутним солима даје пуферску смешу, чија је вредност рН сразмерна концентрацији гаса. Међутим, за детекцију NO_2 интерни електролит је NaNO_2 , тако да у њему долази до реакције $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$ и грађења киселине, као и при одређивању хлора (интерни електролит HSO_4^- пуфер), када долази до реакције $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ClO}^- + \text{Cl}^-$, која такође даје киселину. У оба случаја концентрација киселине сразмерна је концентрацији гаса, па се одређивање његове концентрације своди на мерење рН раствора. За детекцију H_2S користи се цитратни пуфер а при детекцији цијанида раствор $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, док хелија има јон-селективну электроду на бази Ag_2S . Детекција Br_2 и I_2 врши се на бази аналогне реакције као и код хлора, при чему се јодидном или бромидном јон-селективном електродом мери концентрација насталих јодидних и бромидних јона.

Између концентрације гаса у узорку и одговара гасног детектора постоји зависност коју, поред EMS хелије, одређују растворљивост гаса у интерном електролиту, начин интеракције са интерним електролитом, константа равнотеже, ако је реакција равнотежна, брзина дифузије кроз мембрану, итд. Гасни детектори зависно од конструкције имају нернстовску границу детекције у опсегу 10^{-2} до 10^{-6} М. Брзина одговора је већа него код јон-селективних електрода, с обзиром на знатно већу брзину дифузије гаса. Селективност уређаја за детекцију гаса посматра се само у односу на гасовите агенсе јер негасовити не могу да уђу у интерни електролит. Интерферујући агенси за гасне хелије са стакленом електродом су испарљиве киселине или гасови који при растварању мењају рН раствора. Ако је унутрашња електрода у хелији јон-селективна електрода, онда се број интерферујућих супстанција знатно смањује.

15. ПРИМЕНА ЈОН-СЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДА

С обзиром на могућности јон-селективних електрода и уређаја за детекцију гаса, оне се примењују у решавању разноврсних проблема које можемо поделити на следеће групе: 1) анализа материјала неорганског, органског и биолошког порекла, 2) одређивање и одржавање нивоа концентрације агенса у флуидима, континуално и дисконтинуално и 3) испитивање кинетике процеса и равнотежа.

Прва група проблема заступљена је великим бројем радова од којих се као илустрација могу навести следеће примене: одређивање хлорида у КОН р.а., пестицидима, смеси гасова, јодида у млеку, морској води, серуму, цијанида у отпадним водама, пићима, сулфнда у природним водама, флуорида у води, минералима, калцијума у води, биолошком материјалу, калијума у крви, биљним материјалима⁹⁹, нитрата у земљишту, биљним материјалима, води, итд. Такође се јон-селективне електроде могу употребити као индикаторске електроде при потенциометријским титрацијама као нпр. баријумова

электрода при титрацији сулфата, калцијумова електрода при титрацији калцијума, цијанидна електрода при титрацији са цијанидима, перхлоратна електрода при титрацији перхлората и тетрафлуоробората са тетрафениларсонијум-хлоридом, итд. Код примене јон-селективних електрода као индикаторских електрода при потенциометриским титрацијама посебна је погодност што се могу применити у уређајима за аутоматску титрацију.

Коришћење јон-селективних електрода за аутоматско мерење и одржавање нивоа агенаса у проточним системима такође је искоришћено и дат је низ радова у вези уређаја који се користе. Развијени су уређаји за мерење и одржавање нивоа флуорида у пијаћој води, мерење цијанида у отпадним водама, амонијака у гасовима итд. Ови уређаји могу да преко одговарајућих система регулишу рад постројења, за производњу или пречишћавање отпадних вода и гасова.

Јон-селективне електроде такође знатно користе при основним истраживањима. Оне се примењују за одређивање константи стабилности и константи равнотежа, као што је учињено при одређивању константе стабилности Cu(II) са глицином, константе равнотеже реакције јода и воде, флуоридних комплекса низа метала у води и алуминијума у смеси вода — алкохол¹⁰⁰, итд. Са јон-селективним електродама могу да се одређују фактори активности јона, као што је учињено за натријумове јоне у раствору NaCl . Посебно могу бити погодне при посматрању кинетике процеса, као на пример кинетике циклизације метил-бис(β -хлороетил)-амин хидрохлорида, алкалне хидролизе тиоцијанатних комплекса, итд.

С обзиром на веома бројне радове у вези са развојем и применом јон-селективних електрода, знатан број радова у вези са теоријским прилазима конструкцији и примени ових електрода, обухваћен је у посебним књигама^{9,38,42,101}, док у оквиру часописа *Analytical Chemistry* двогодишње излази преглед публикација у вези са јон-селективним електродама.

ИЗВОД

Расматране су теоријске основе успостављања дифузионог потенцијала у електрохемијској ћелији која служи при мерењу концентрације јон-селективним електродама. Ћелије без преноса, састављене од две јон-селективне електроде, могу да се користе само у специфичним условима. У ћелијама са преносом најповољније је коришћење еквивалентних раствора межуелектролита. На основу теоријских разматрања успостављања мембранских потенцијала дате су једначине Nernst-овог типа које описују промену потенцијала јон-селективне електроде са концентрацијом. Размотрене су конструкције и врсте јон-селективних мембрана (стаклених, чврстих — на бази тешкорастворних соли и чврстих јонизмењивача, и течних) као и параметри који их карактеришу (селективност, граница детекције и брзина одговора). Дат је састав најважнијих јон-селективних електрода. Такође је показан принцип рада уређаја за детекцију гаса на бази коришћења јон-селективних електрода.

S U M M A R Y

ION-SELECTIVE ELECTRODES

DRAGAN S. VESELINOVIC

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade*

A survey of the theoretical background, constructions and applications of ion-selective electrodes and gas sensing probes is given. 107 references.

(Received 8 November 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Durst, *Anal. Chem.*, **40**, 931 (1968)
2. J. J. Zipper, B. Fleet, S. P. Perone, *Ibid.*, **48**, 2111 (1974)
3. P. L. Bailey, M. Riley, *Analyst*, **100**, 145 (1975)
4. B. Fleet, H. Van Storp, *Anal. Chem.*, **43**, 1575 (1971)
5. A. A. Diggins, D. F. Collis, *Water Treat. Exam.*, **18**, 192 (1969)
6. M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 562 (1906)
7. F. Huber, Z. Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, **67**, 385 (1909)
8. B. Lengyel, E. Blum, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 461 (1934)
9. G. Eisenman, „*Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*“, Marcel Dekker, New York 1967
10. H. J. C. Tendello, *J. Biol. Chem.*, **113**, 333 (1936)
11. H. J. C. Tendeloo, *Rec. Trav. Chim.*, **55**, 227 (1936)
12. I. M. Kolthoff, H. L. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 416 (1937)
13. C. E. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **43**, 115 (1939)
14. C. E. Marshall, C. A. Krinbill, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1814 (1942)
15. K. Sollner, *Ibid.*, **65**, 2260 (1963)
16. H. P. Greger, K. Sollner, *J. Phys. Chem.*, **50**, 88 (1946); **58**, 409 (1954)
17. M. R. J. Wyllie, H. W. Patnode, *Ibid.*, **54**, 204 (1950)
18. E. Pungor, E. Hollós-Rokosinyi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 63 (1961)
19. E. Pungor, J. Havas, K. Toth, *Ibid.*, **41**, 239 (1964)
20. E. Pungor, K. Toth, J. Havas, *Hung. Sci. Instrum.* **3**, 2 (1965)
21. E. Pungor, J. Havas, K. Toth, *Z. Chem.*, **5**, 9 (1965)
22. M. S. Frant, J. W. Ross, *Science*, **156**, 1378 (1967)
23. J. W. Ross, Jr., *Ibid.*, **156**, 1378 (1967)
24. Z. Stefanec, W. Simon, *Microchem. J.*, **12**, 125 (1967)
25. L. A. R. Pioda, V. Stankova, W. Simon, *Anal. Lett.*, **2**, 665 (1969)
26. J. Ruzicka, J. C. Tjell, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 346 (1970)
27. J. Ruzicka, C. J. Lamm, *Ibid.*, **54**, I (1971)
28. R. F. Stow, R. F. Bear, B. F. Randall, *Arch. Phys. Med. Rehabil.*, **38**, 646 (1957)
29. G. G. Guilbault, M. Tarp, *Anal. Chim. Acta*, **73**, 355 (1974)
30. B. J. Birch, D. E. Clark, *Ibid.*, **67**, 387 (1973)
31. R. Jasinski, I. Trachtenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1169 (1973)
32. G. Baum, *Anal. Lett.*, **3**, 105 (1970)
33. A. P. Thoma, Z. Cimerman, U. Fiedler, D. Bedeković, M. Güggi, P. Jordan, K. May, E. Pretsch, V. Prelog, W. Simon, *Chimia*, **29**, 344 (1975)
34. S. D. Mass, J. Janata, C. Johnson, *Anal. Chem.*, **47**, 2238 (1975)
35. „*Recommendation for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, Appendices on Provisional Nomenclature, Symbols, Units and Standards*“ — Number 43, IUPAC Secretariat, Oxford (January 1975)
36. S. E. Manahan, *Anal. Chem.*, **42**, 128 (1970)
37. Orion Research Inc., *Newsletter*, **5**, 1 (1973)
38. N. Lakshminarayanaian, „*Membrane Electrodes*“, Academic Press, New York 1976

39. E. A. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1315 (1930)
40. P. Henderson, *Z. Phys. Chem.*, **63**, 325 (1930)
41. D. A. Mac Innes, „*The Principles of Electrochemistry*“, Dover, New York 1961
42. P. L. Baley, „*Analysis with Ion-Selective Electrodes*“, Heyden, London 1976
43. R. Schlögl, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **1**, 305 (1954)
44. K. H. Meyer, J. F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **10**, 649, 665, 987 (1936)
45. T. Teorell, *Z. Electrochem*, **55**, 460 (1951)
46. R. Schlögl, *Discuss. Faraday Soc.*, **21**, 46 (1956)
47. T. Teorell, *Progr. Biophys. Biophys. Chem.*, **3**, 305 (1953)
48. F. Helfferich, „*Ion Exchange*“, Mc Graw-Hill, New York 1962
49. V. Rothmund, G. Kornfeld, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **103**, 129 (1918)
50. F. Conti, G. Eisenman, *Biophys. J.*, **6**, 227 (1966)
51. J. Sandblom, G. Eisenman, J. L. Walker, Jr., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3862, 3871 (1967)
52. G. Eisenman, *Anal. Chem.*, **40**, 310 (1968)
53. J. Sandbloom, *J. Phys. Chem.*, **73**, 249, 257 (1969)
54. R. G. Bates, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 407 (1973)
55. W. H. Ficklin, W. C. Gofschall, *Anal. Lett.*, **6**, 217 (1973)
56. A. H. Truesdel, *Am. Mineralogist*, **51**, 110 (1965)
57. W. H. Zachariassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)
58. E. L. Eckfeldt, A. L. Wilson, *Analyst*, **94**, 209 (1969)
59. J. Martens, P. Van den Winkel, D. L. Massart, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **83**, 19 (1974)
60. M. Lavallo, O. F. Schanne, N. C. Herbert, „*Glass Microelectrodes*“, Wiley, New York 1969
61. C. Radenović, „*Bioelektrične pojave biljnih sistema*“, Nolit, Beograd 1974
62. C. Kittel, „*Introduction to Solid State Physics*“, Wiley, New York 1966
63. J. C. Van Loon, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 23 (1971)
64. A. K. Corington, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **3**, 355 (1974)
65. H. Adametzova, R. Vadura, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 53 (1974)
66. P. Weiss, *Chem. Listy*, **65**, 1071 (1971)
67. J. D. Czaban, G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **45**, 471 (1973)
68. D. Veselinović, M. Mirjanić, D. Marković, *V Jugoslavenski simpozij o elektrokemiji*, Dubrovnik 1977, Knjiga radova
69. J. F. Lechner, I. Sekerka, *J. Electroanal. Chem.*, **57**, 317 (1974)
70. J. Ruzicka, C. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 206 (1971)
71. E. Pungor, *Anal. Chem.*, **30**, 28A (1967)
72. E. Pungor, K. Toth, *Analyst*, **96**, 625 (1970)
73. T. S. Light, J. L. Swartz, *Anal. Lett.*, **1**, 825 (1968)
74. H. Hirata, K. Higashiyama, *Z. Anal. Chem.*, **257**, 104 (1971)
75. J. Vesely, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **30**, 3365 (1971)
76. R. E. Cosgrove, C. A. Mask, I. H. Krull, *Anal. Lett.*, **3**, 457 (1970)
77. G. J. Moody, R. B. Oke, J. D. R. Tomas, *Analyst*, **97**, 420 (1972)
78. G. J. Coetzee, A. J. Basson, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 478 (1971)
79. E. Pungor, „*Ion Selective Electrodes*“, Akadémiai Kiadó, Budapest 1973
80. J. Koryta, *Anal. Chim. Acta*, **61**, 380 (1972)
81. K. Sollner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **148**, 154 (1968)
82. K. Sollner, G. M. Shean, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1901 (1964)
83. W. Simon, H. R. Wuhrmann, M. Vasak, L. A. R. Pioda, R. Dohner, Z. Stefanec, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **9**, 445 (1970)
84. M. E. Thompson, J. V. Ross, Jr., *Science*, **184**, 1643 (1966)
85. R. J. Levins, *Anal. Chem.*, **43**, 1045 (1971)
86. J. W. Ross, Jr. u „*Ion Selective Electrodes*“ R. A. Durst, ed., Chapter 2, Nat. Bur. Std., Spec. Publ. 314, Washington, D. C. 1969
87. A. G. Fogg, J. L. Kumar, D. T. Burns, *Anal. Lett.*, **7**, 629 (1974)
88. T. L. Malone, G. D. Cristian, *Ibid.*, **7**, 33 (1974)
89. A. G. Fogg, A. A. Al-Sibaai, C. Burgers, *Ibid.*, **8**, 129 (1975)
90. A. G. Fogg, M. Duzinkenyycz, A. S. Pathan, *Ibid.*, **6**, 1101 (1973)
91. C. J. Coetzee, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **40**, 2071 (1968); **41**, 1128 (1969)
92. M. Matsui, H. Freiser, *Anal. Lett.*, **3**, 161 (1970)
93. R. E. Reinsfelder, F. A. Schultz, *Anal. Chim. Acta*, **65**, 425 (1973)
94. K. Srinivasan, K. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969)
95. J. Nagelberg, L. I. Braddock, G. J. Barbero, *Science*, **166**, 1403 (1969)
96. A. G. Fogg, A. S. Pathan, D. T. Burns, *Anal. Lett.*, **7**, 545 (1974)
97. H. B. Herman, G. R. Rechnitz, *Anal. Chim. Acta*, **76**, 155 (1975)
98. J. W. Ross, J. A. Krueger, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 473 (1973)

99. V. Krsnik-Furtula, Č. Radenović, D. Veselinović, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **42**, 212 (1977)
100. M. Tomašević-Čanović, D. Veselinović, *V Jugoslavenski simpozij o elektrokemiji*, Dubrovnik 1977, Knjiga radova, (u štampi)
101. Jiří Koryta, „*Ion-Selective Electrodes*“, Cambridge University Press, Cambridge 1975.

ПРЕГЛЕД — REVUE

ЈОНИЗАЦИЈА СЛАБИХ БАЗА У ЈАКИМ КИСЕЛИНАМА

ДРАГАН А. МАРКОВИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду, б.бр. 550,
11001 Београд*

(Примљено 13. новембра 1978)

1. Увод
2. Hammett-ова киселинска функција
3. Ултраљубичасти апсорпциони спектри бензенских деривата
4. Утицај јако киселих растварача
5. Реакције у суперкиселинама
6. Закључак

1. УВОД

Посматрање промена молекулских структура при киселинско-базној равнотежи фенолних једињења, амина и карбоксилних киселина, у знатној мери је допринело развоју нових теоријских поставки модерне хемије. При томе су од посебног значаја реакције које се одигравају у јако киселим срединама. Многе од ових реакција могу се сматрати кисело-катализованим, јер укључују претпротонизацију реагујућих органских молекула, која је често праћена сложенијим типовима јонизације, посебно у растворима сумпорне киселине. Једна од најпогоднијих метода за испитивања ових појава јесте ултраљубичаста спектрофотометрија, јер апсорпција у овој области спектра показује значајне промене код многих ароматичних једињења, ако се она протонизују у киселој средини.

Узимајући за пример бензен и његове хидрокси и алкокси деривате у овом ће приказу бити показано да се велики број значајних података о механизму испитиваних реакција може добити посматрањем UV апсорпционих спектара поменутих једињења у јако киселим срединама, пре свега у сумпорној¹ и прехлорној а затим и у флуороводоничној киселини и тзв. суперкиселинама флуорсумпорној, антимонопентафлуоридној или њиховим мешама као што су HF-BF₃, SbF₅-FSO₃H и сличним.

2. НАММЕТТ-ОВА КИСЕЛИНСКА ФУНКЦИЈА

Поред теоријског значаја оваква испитивања имају и практичну важност, јер се знатан број бензенских деривата, будући да су слабе базе, могу употребљавати као Hammett-ови индикатори²⁻⁴ за утврђивање степена киселости растварача.

У екстремно киселим системима, поготову када се говори о реакцијама у њима, проблем је како одредити киселост средине, јер се прихваћени појам рН не може више дефинисати са потребним степеном тачности. Уобичајено изражаваће концентрације киселина преко тежинских процената не даје квантитативну представу о киселости средине и не омогућава поређење између различитих киселина, пошто две јаке киселине (нпр. HClO_4 и H_2SO_4) исте процентне концентрације могу у сличним реакцијама да показују различити степен киселости. Због тога је предложено² да се киселост таквих система дефинише као мера способности средине да протонизује просте базе и изражава преко јонизационе равнотеже простих базних индикатора



Равнотежна константа за ову реакцију дата је изразом

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+] f_{\text{B}} f_{\text{H}^+}}{[\text{BH}^+] f_{\text{BH}^+}} \quad (2)$$

где симбол f означава коефицијенат активности одговарајућих супстанција. Однос између базе (B) и њене конјуговане киселине (BH^+) се може мерити, између осталог, и спектрофотометријски, али су коефицијенти активности у концентрованим растворима јаких киселина непознати, те стога Hammett и Deuyr² предлажу да се киселост средине изрази као

$$h_0 = a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} = K_{\text{BH}^+} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (3)$$

а негативни логаритам ове величине,

$$H_0 = -\log h_0 = pK_{\text{BH}^+} - \log \{[\text{BH}^+]/[\text{B}]\} \quad (4)$$

да се дефинише као киселинска функција.

При овоме је битна претпоставка да је однос коефицијената активности базе и њене конјуговане киселине независан од природе базе, тј. приближно је исти за све базе истог типа. Пошто јонизациони однос $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$ за неку индикаторску базу може да се мери у опсегу 2—3 јединице H_0 , да би се проширила скала за утврђивање киселости средине, потребно је узети више индикатора. При томе њихови јонизациони односи треба да се преклапају у целом опсегу концентрације киселина. Референтна тачка за киселинску скалу тако је изабрана да је у веома разблаженом раствору киселине $H_0 = -\log[\text{H}^+]$. За индикаторе који су потпуно јонизовани у веома разблаженим растворима јаких киселина, где је концентрација H^+ јона једнака њиховој стехиометријској концентрацији, одређује се константа јонизације K_{BH^+} , а затим се јонизационе константе свих других базних индикатора, који се протонизују при вишим киселостима, дефинишу у односу на првобитно одређену вредност константе равнотеже при стању граничног разблажења у води. На тај начин дефинисана киселинска функција може се сматрати термодинамичком величином, а све добивене pK вредности могу се узети као термодинамичке pK вредности. Ово је испуњено само при горе поменутом услову за однос коефицијената активности употребљаваних база и њихових конјугованих киселина.

Мерења Hammett-а и Deypur-a² показивала су да је наведени услов испуњен за супституисане аминне, међутим касније је постало јасно да је то могуће постићи само у серији индикатора потпуно сличне структуре. Из овога се види да ће употреба неке друге серије индикатора дати другу киселинску функцију која се разликује по типу јонизационе равнотеже од првобитно одређене. Тако поред дефинисане H_0 вредности, постоје киселинске функције дефинисане за базе чија је протонација праћена дехидратацијом H_R' , амида H_A , индола H_I итд. Како се види са сваком групом индикатора може се начинити нова киселинска скала, ипак је највише у употреби она која је првобитно дефинисана².

Hammett је појам своје киселинске функције проширио на кинетичка испитивања⁴, а Jørgensen и Hartter⁵ су извршили корекцију Hammett-ове скале, пошто је постало јасно да многе првобитне употребљаване базе одступају од постављеног услова. Касније су такође извршена многа мерења коришћењем примарних анилина као индикатора⁶⁻¹¹, на основу којих је дата табела H_0' вредности за растворе сумпорне киселине, која се данас највише користи (табела I).

ТАБЕЛА I

H_0' киселинска функција у смешама сумпорне киселине и воде на 25°

Тежински % H_2SO_4	H_0'	Тежински % H_2SO_4	H_0'
1	- 0,84	67	- 5,42
3	- 0,31	70	- 5,92
5	- 0,02	72	- 6,23
8	- 0,28	75	- 6,72
10	- 0,43	77	- 7,05
12	- 0,58	80	- 7,52
14	- 0,73	82	- 7,84
16	- 0,85	85	- 8,29
18	- 0,97	87	- 8,60
20	- 1,10	90	- 9,03
22	- 1,25	92	- 9,33
25	- 1,47	94	- 9,59
27	- 1,61	96	- 9,88
30	- 1,82	98	- 10,27
32	- 1,96	99	- 10,57
35	- 2,19	99,1	- 10,62
37	- 2,34	99,2	- 10,66
40	- 2,54	99,3	- 10,72
42	- 2,69	99,4	- 10,77
45	- 2,95	99,5	- 10,84
47	- 3,13	99,6	- 10,92
50	- 3,41	99,7	- 11,01
52	- 3,60	99,8	- 11,18
55	- 3,91	99,85	- 11,28
57	- 4,15	99,90	- 11,43
60	- 4,51	99,95	- 11,64
65	- 5,18	100	- 11,94

3. УЛТРА-ЉУБИЧАСТИ АПСОРПЦИОНИ СПЕКТРИ БЕНЗЕНОВИХ ДЕРИВАТА

Утицај супституената на електронске апсорпционе спектре бензена и спектре самог бензена били су предмет многих ранијих испитивања¹²⁻²⁰ и

може се сматрати да су они квалитативно добро обрађени. Што се њихове теоријске интерпретације тиче, у постојећој литератури се могу наћи донекле различита тумачења.

Добро је познато да бензен има две апсорпционе траке у UV области спектра. Прва, обично називана примарна, је интензивна трака на око 200 nm ($\epsilon_{\max} = 7500$), а друга-секундарна трака је ниског интензитета ($\epsilon_{\max} = 200$) али високе резолутивности у области 240—260 nm. Готово без изузетка супституција на прстену помера бензенове траке за неку вредност према видљивој области, уз истовремено опадање резолутивности и општи пораст интензитета трака. Код већине моносупституисаних једињења траке су померене мање од 30 nm. Изузетак су ацетофенон, бензалдехид и нарочито нитробензен код кога је тај помак скоро 70 nm. Апсорптивност прве траке, код свих моносупституената, увек је већа од $\epsilon = 6000$, док код друге никада не прелази вредност $\epsilon = 2600$, а обично је много мања. Ова чињеница омогућава лако разликовање поменутих двеју трака (табела II).

ТАБЕЛА II

Ултраљубичасте апсорпционе карактеристике моносупституисаних бензенских деривата¹²

Једињење	Примарна трака		Секундарна трака	
	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}
Бензен	203,5	7400	254	204
Анилин катјон	203	7500	254	160
Толуен	206,5	7000	261	225
Хлорбензен	209,5	7400	263,5	190
Бромбензен	210	7900	261	192
Фенол	210,5	6200	270	1450
Анизол	217	6400	269	1480
Бензенсулфонамид	217,5	9700	264,5	740
Бензонитрил	224	13000	271	1000
Бензоева кис. анјон	224	8700	268	560
Бензоева киселина	230	11600	273	970
Анилин	230	8600	280	1430
Фенол анјон	235	9400	287	2600
Ацетофенон	245,5	9800
Бензалдехид	249,5	11400
Нитробензен	268,5	7800

Код дисупституентних деривата бензена померање трака је изражено у знатно већој мери него код моносупституената, тако да се примарна трака помера чак за близу 200 nm код неких *пара*-нитро деривата (*p*-нитроанилин, *p*-нитрофенол анјон), уз истовремени знатан пораст моларног апсорпционог коефицијента¹². Код појединих једињења померај примарне траке је толики да долази до њеног преклапања са секундарном траком, те се постојање ове друге може наслутити само из асиметрије постојећег максимума, мада раздвојени максимума не могу бити добијени (табела III).

Померање примарне траке бензена код његових супституената је последица електронске интеракције супституентних група са π -електронима прстена, што се одржава на слабење сила којима су везани електрони одговорни за апсорпцију светлости. Код електрондонорских група (*орто*, *пара*-диригујућих) померај примарне траке се повећава у низу $\text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{OH} < \text{OCH}_3 < \text{NH}_2 < \text{O}$, а код електронакцепторских (*мета*-диригујућих) у

ТАБЕЛА III

Ультраљубичасте апсорпционе карактеристике *p*-дисупституисаних бензенских деривата¹²

Једињење	Растварач	Прва прим. трака		Друга прим. трака		Секундарна трака	
		λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}	λ_{\max} , nm	ϵ_{\max}
<i>p</i> -Хлоранилин катјон	2 N HCl	215,5	9200	—	—	263	360
Сулфаниламид катјон	2 N HCl	217,5	10700	—	—	264	700
<i>p</i> -Броманилин катјон	0,1 N HCl	218,5	8860	—	—	263	220
<i>p</i> -Аминофенол катјон	pH 3	218,5	6240	—	—	262,5	1450
<i>p</i> -Хлорфенол	0,1 N HCl	225	8900	—	—	279,5	1600
<i>p</i> -Толуенсулфонамид	0,1 N HCl	226	13200	—	—	262,5	540
<i>p</i> -Хлорбенз. кисеова анијон	pH 11	235	13600	—	—	—	—
<i>p</i> -Метилбензоева кис. анијон	1 N NaOH	235	11600	—	—	—	—
<i>p</i> -Хлорбензонитрил	0,1 N NaOH	237,5	19100	—	—	269,5	820
<i>p</i> -Бромбенз. кис. анијон	1 N NaOH	239	14100	—	—	—	—
<i>p</i> -Хлоранилин	0,1 N NaOH	239	11700	—	—	290	1500
<i>p</i> -Броманилин	0,1 N NaOH	239,5	12800	—	—	290	1340
<i>p</i> -Хлорбензоева кис.	0,1 N HCl	241	16300	—	—	—	—
<i>p</i> -Метилбензоева кис.	1 N HCl	241,5	14400	—	—	—	—
<i>p</i> -Хлорфенол анијон	1 N NaOH	244	11700	—	—	298	2600
<i>p</i> -Бромбензоева кис.	0,1 N HCl	245,5	16400	—	—	—	—
<i>p</i> -Хидроксисенз. кис.	0,1 N HCl	255	13900	207,5	13400	—	—
<i>p</i> -Метилацетофенон	pH 5	256	14400	—	—	—	—
Сулфаниламид	pH 7	258	16600	—	—	—	—
<i>p</i> -Нитроанилин катјон	2 N HCl	258	8700	208	7800	—	—
<i>p</i> -Бромацетофенон	pH 6	258	17500	—	—	—	—
<i>p</i> -Нитробензоева кис.	0,1 N HCl	264,5	12400	—	—	—	—
<i>p</i> -Динитробензен	0,1 N NaOH	266	14500	—	—	—	—
<i>p</i> -Аминобензонитрил	1 N NaOH	270	19800	212	13800	—	—
<i>p</i> -Хидроксинацетофенон	0,1 N HCl	275	14300	218,5	10700	—	—
<i>p</i> -Метоксинацетофенон	0,1 N HCl	276,5	15500	219,5	10600	—	—
<i>p</i> -Нитрохлорбензен	pH 6	280	10300	217	7150	—	—
<i>p</i> -Хидроксисензалдехид	0,1 N HCl	283,5	16000	221	12000	—	—
<i>p</i> -Аминобензоева кис.	pH 3,75	284	14000	219,5	9900	—	—
<i>p</i> -Нитротолуен	pH 6	285	9250	217	6700	—	—
<i>p</i> -Аминоацетофенон	0,1 N NaOH	311,5	17100	231	6950	—	—
<i>p</i> -Нитрофенол	pH 3	317,5	10000	225,5	6900	—	—
<i>p</i> -Нитроанилин	1 N NaOH	381	13500	226	6700	—	—
<i>p</i> -Нитрофенол анијон	1 N NaOH	402,5	19200	226	6500	—	—
<i>p</i> -Хидроксисензалдехид анијон	0,1 N NaOH	330	27900	238	7500	—	—
<i>p</i> -Хидроксинацетофенон анијон	0,1 N NaOH	324,5	23100	236,5	7500	—	—
<i>p</i> -Аминобензоева кис. анијон	0,1 N NaOH	265	14900	—	—	—	—
<i>p</i> -Аминоацетофенон катјон	2 N HCl	240	13000	—	—	280	1050
<i>p</i> -Аминобензоева кис. катјон	2 N HCl	226,5	12300	—	—	270	970
<i>p</i> -Аминобензонитрил катјон	2 N HCl	223	14300	—	—	270	940

низу $\text{NH}_2 < \text{SO}_2\text{NH}_2 < \text{CO}_2 = \text{CN} < \text{CO}_2\text{H} < \text{COCH}_3 < \text{CHO} < \text{NO}_2$. Различите комбинације група код дисупституената доводе до знатних разлика у понашању. Ако су код парадисупституената две групе истог типа у опозицији, померај је исти као и код моносупституената са групом која има јаче дејство. Тако код *p*-нитробензоеве киселине померај примарне траке износи $\Delta\lambda = 61$ nm, док код моносупституената —COOH група даје $\Delta\lambda = 26,5$ nm, а NO₂ група $\Delta\lambda = 65,0$ nm. Укупан ефекат код дисупституената може се дакле приписати самој NO₂ групи. Комбинација две групе различитог типа, дакле оних које су способне за већу интеракцију преко прстена, резултује у знатно већем померању посматране траке. Ефекат је већи ако су у комбинацију укључени

супституенти који појединачно имају већи утицај. Тако је примарна трака код *p*-нитроанилина померена батохромно, за близу 180 nm, што је за три до шест пута више него код моносупституената са одговарајућим групама.

Слично се понашају *орто* и *меџа* дисупституенти бензена, код којих је позиција трака такође приближно одређена комбинацијом померајне моћи група, при чему ово у већој мери важи за *меџа*-деривате. За разлику од једињења са супституентним групама у *пара*-положају, код *орто* и *меџа* дисупституената померајући ефекат је приближно исти за обе траке, ако су у питању комплементарне групе. При томе је положај трака одређен углавном природом супституентног пара и готово је независан од позиције супституције¹³.

На основу описаног понашања може се дакле узети да је померајући ефекат супституентних група, у неком степену мера њихове електрондонорске или електронакцепторске моћи. Према томе, смањивање или повећавање електронског дејства група треба да резултује у изменама њиховог померајног ефекта. Горњи закључак се може лако проверити посматрањем киселинске јонизације одговарајућих једињења. Губљење протона повећава негативни набој, што умањује дејство електронакцепторске или повећава утицај електрондонорске групе. Заиста, јонизација бензоеве, *p*-метилбензоеве, *p*-аминобензоеве киселине или сулфаниламида праћена је малим помаком примарне траке (6—8 nm) ка краћим таласним дужинама, у сагласности са смањивањем електронакцепторског дејства група. Јонизација фенола или *p*-хидроксibenзалдехида доводи до даљег батохромног померања (19—47 nm) примарне траке, сагласно са појачавањем електроидонорског ефекта¹². Илустративно је такође понашање *p*-хидроксibenзоеве киселине, где са порастом рН најпре долази до малог хипсохромног померања траке, што одговара јонизацији карбоксилне групе а затим јонизацију хидроксилне групе, на већим вредностима рН, прати померање ка видљивом делу спектра (сл. 1).

Овакво разматрање се може проширити и на друге типове јонизације, различите од горе описаних. У јакој сумпорној киселини бензоева киселина показује померај апсорпционог максимума ка видљивој области, супротно горњем примеру, што је резултат протонизовања бензоеве киселине тј. адисије протона, услед чега се повећава електрофиљност карбоксилне групе. Уопште узевши, може се рећи да у случајевима где јонизација супституентне групе повећава већ постојећу тежњу за прелазима електрона, од или ка ароматичном прстену, долази до померања трака ка видљивом делу спектра. Ако је тенденција за електронским прелазима умањена јонизацијом, померајни ефекат супституентне групе се смањује.

Следећи горње тумачење, може се извести закључак да ће до сличног померања трака доћи и у јакој киселини и у бази, код оних једињења код којих се једна електрондонорска група налази у *пара*-положају у односу на електронакцепторску групу, уколико су обадве групе способне да се јонизују. Код таквих једињења треба да се повећа тежња ка трансферу електрона а тиме и да дође до батохромног померања постојећих максимума трака у UV спектрима. Уколико су те измене у спектрима реверсибилне и престају неутрализацијом раствора, може се са сигурношћу тврдити да су оне последица јонизационих ефеката.

Испитивања која су показала овакво понашање изведена су са *p*-хидроксibenзалдехидом у растворима 0,1 N NaOH и 95% H₂SO₄¹⁴. Јонизацијом овог једињења у алкалном раствору губи се протон из фенолне хидроксил-групе, што доводи до померања примарне траке од 283 nm на 333 nm. Јони-

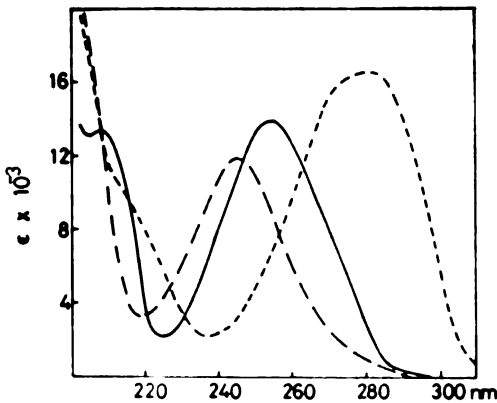
зација у 95% H_2SO_4 укључује адисију протона на карбонилну групу и као последицу тога померај примарне траке на 336 nm. Слично се у јакој сумпорној киселини понашају и ванилин, ацетованилон (4'-хидрокси-3'-метоксиацето-фенон) и вератралдехид (3,4-диметоксibenзалдехид). Овај последњи, пошто нема слободне фенолне групе, не може да се јонизује у базном раствору и показује исти спектар и у алкалној и у неутралној средини (табела IV).

ТАБЕЛА IV

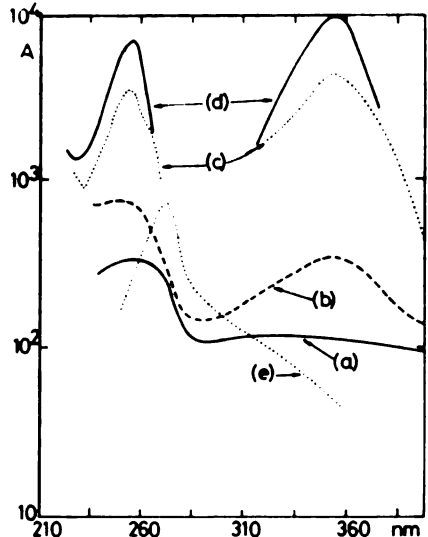
Ультраљубичасти апсорпциони максимуми неких бензенских деривата у неутралној, алкалној и јакој киселој средини¹⁴

Једињење	a		b		c	
	Сек. λ_{max} , nm	Прим. λ_{max} , nm	Сек. λ_{max} , nm	Прим. λ_{max} , nm	Сек. λ_{max} , nm	Прим. λ_{max} , nm
Фенол	270	210,5	287	235	284	228
Гвајакол	274	214	290	239	279	240
Вератрол	272	222	—	—	280	246
Еугенол	279,5	224	295	245	—	—
p-Хидроксибензалдехид	I прим. 283 ^d	II прим. 220	I прим. 333	II прим. 238	I прим. 336	II прим. 226
	Ванилин	279	230	347	249	336
Вератралдехид	310	—	—	—	—	—
	278	230	—	—	341	239
Ацетованилон	308	—	—	—	—	—
	276	228	345	246	331	240
	303	—	—	—	—	—

a Растварач вода, b Растварач је 0,1 N NaOH, c Растварач је 95% H_2SO_4 d Растварач је 0,1 N HCl.



Сл. 1. Ультраљубичасти апсорпциони спектри p-хидроксибензојеве киселине, pH 3,0 (—), pH 7,0 (---), pH 11 (- · - · -)¹².



Сл. 2. Ультраљубичасти апсорпциони спектри мезитилена у различитим растворачима: a) 80,0% HF; b) 86,8% HF; c) 97,2% HF; d) 100,0% HF; e) 10,7 M HCl, 2 M LiCl²⁰.

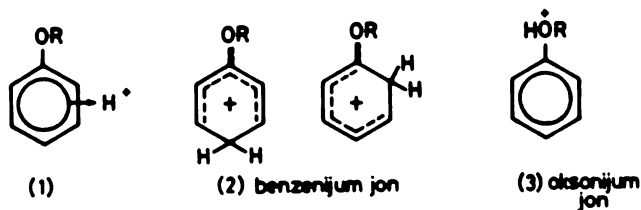
Унеколико различито тумачење посматраних спектра од претходно изложеног налазимо код Kilpatrick-a и Нуман-a²⁰. Ови аутори истичу да ранија испитивања утицаја средине на особине спектра ароматичних једињења²¹⁻²³, нису указала на значајну интеракцију растварача са π -електронским системом прстена, одакле по њима потичу главне промене у спектрима. Даље се наводи да неки кисели растварач можемо сматрати као средину која поседује запреминске елементе ниске електронске густине, било у облику протона било вакантних орбитала молекула. Одатле се изводи закључак да ће спектри ароматичних молекула бити одређени привлачном снагом киселе средине на π -електроне прстена. Користећи резултате својих^{20,24} и других радова²⁵⁻²⁷ Kilpatrick закључује, из понашања секундарне траке, да је у свим случајевима утицај киселе средине на посматране спектре евидентан, при чему је у умерено киселој средини основна спектрална промена, губитак fine структуре. Код супституисаних бензена јавља се нови апсорпциони максимум у блиској UV области, уз пораст моларне апсорптивности са растом киселости растварача. У јако киселој средини испитиване супстанције (метилбензени) делују као акцептори протона и могу послужити као индикатори киселости средине. Пошто се бензен лако сулфонује при високим концентрацијама сумпорне киселине (15 M и више), то су испитивања утицаја јаких киселина била изведена у 80% флуороводоничној киселини и анхидрованом HF.

За разлику од самог бензена и већине његових супституената, код којих је моларни апсорпциони коефицијент дужеталасне траке око 200, код нитро деривата за око четрдесетак пута се премашује дата вредност, при чему је очигледно да се не ради о некој посебној траци. Док напред изнето тумачење Doub-a и Vandenbelt-a¹² и нешто касније Wenzel-a²⁸, овако велику апсорпцију на 260 nm код нитробензена приписује померању примарне траке, докле други аутори²⁹⁻³² објашњавају посматрани спектар формирањем неке врсте донор-акцепторских комплекса, у којима бензен служи као електрон-донор, а нитро-група манифестује свој јак електрон-акцепторски карактер. Сматра се дакле да је знатан пораст апсорпције, запажен код нитробензена у наведеној области таласних дужина, пре резултат овог електронског привлачења него померања бензенових трака. Овакво објашњење прихватају Kilpatrick и Нуман²⁰ при интерпретацији својих испитивања сматрајући да кисела средина, иначе сиромашна електронима, делује привлачно на π -електронски систем ароматичних молекула, на исти начин као и нитро-група. Према томе ће довољно кисела средина и код осталих бензенових супституената да да спектар сличан оном код нитродеривата и мада код самог бензена то није запажено, код испитиваних метилбензена јесте.

4. УТИЦАЈ ЈАКО КИСЕЛИХ РАСТВОРАЧА

Ультраљубичасти спектри мезитилена (1,3,5-триметилбензен) у јакој киселој средини (80% флуороводонична киселина и анхидровани HF) имају два нова максимума, у односу на спектре у разблаженим растворима, оба приписана протонизованом облику супстанције, који се налазе на 255 и 355 nm. Ако усвојимо као извесно да је тек у безводном HF мезитилен потпуно монопротонизован, на шта указују и мерења проводљивости²⁴, онда у 80% флуороводоничној киселини не можемо имати знатније количине протонисаног продукта и ексцитовано стање које изазива оптичку апсорпцију на 255 nm (сл. 2)

треба да је оно у којем су π -електрони привучени киселом средином. Резултат тога је, не протонизовање супституентне групе већ присаједињавање протона ароматичном прстену, што може да резултује у формирању два типа супстанција; (1) π - или (2) σ -комплекса:



али како π -комплекси изазивају мале промене у спектрима³³, јер не долази до знатнијег нарушавања електронског система донорског молекула, то се највероватнијим чини настајање σ -комплекса. Можемо дакле реакцију која даје горње производе представити на следећи начин:



Оно што остаје непознато у датом случају је: која је то од могућих присутних киселих супстанција она која игра улогу протондонора. Промена моларне апсорптивности траке на 255 nm је за фактор два при измени концентрације флуороводоничне киселине од 80—87%. Ниједна од присутних киселих супстанција, H₃O⁺, H₂F⁺ или (HF)_nH⁺, не повећава своју концентрацију ни приближно за два пута у датом опсегу концентрација киселине. Сличне нејасноће се сусрећу и код сумпорне киселине³⁴⁻³⁷. Понашање слично горе описаном за мезитилен примећује се и код хексаметилбензена у растворима H₂SO₄—CF₃COOH. Поред пораста апсорпције на 270 nm, за који аутори³⁰ сматрају да није последица протонизовања, јављају се још два нова максимума на 281 и 395 nm који треба да одговарају протонизованом хексаметилбензену. Спектри ове супстанције у 17,5 M сумпорној киселини указују на постојање и других процеса осим просте протонизације, но да ли се ради о сулфоновању или даљем протонизовању молекула није разјашњено. Чињеница да се то не дешава у флуороводоничној киселини исте киселости, чини сулфоновање вероватнијим процесом.

Што се самог бензена тиче, он у анхидрованом водоник-флуориду не показује значајније измене спектра. Међутим, у смеси HF—BF₃ јавља се нова апсорпциона трака на 284 nm, за коју се сматра да потиче од наглашеног C₆H₆—BF₃ комплекса²⁵. Стајањем и загревањем раствора појављује се интензивна боја, што се не може приписати протонизацији. Пре би се могло рећи да се одигравају једна или више других реакција; диспропорционација, изомеризација или полимеризација на пример или неке декомпозиционе реакције за које се зна да су могуће код низа ароматичних једињења у тако киселим растварачима. Ово се тим пре може рећи, пошто мерења проводљивости²⁴ указују на мали степен протонизовања бензена у употребљаваном растварачу.

Посебно питање у целој овој проблематици је како се аналогна једињења различитих атома (азота и кисеоника на пример) понашају у погледу могућности да приме протон под сличним условима. Arnett и Wu³⁸ сматрају да до тада објављени резултати показују да већина фенолних једињења пре примају

протон на кисеонику него на прстену и да су углавном осетљивија на стереоелектронске утицаје од аналогних азотових једињења³⁹⁻⁴⁴. У јаким киселинама, са порастом њихове концентрације, интензивна трака на 270 nm у спектру анилина опада и добија се спектар по облику веома сличан оном код толуена. Ово је објашњено протонизовањем амино-групе, што има за последицу отклањање резонантне интеракције слободног електронског пара азота са π -електронским системом прстена.

Сличност електронских структура и спектра фенолних једињења са оним код анилина, сугерише да исту појаву треба очекивати и услед протонизовања на кисеонику. Аутори³⁸ су заиста и нашли да код свих испитиваних фенолних етара (метил, етил, *n*-пропил итд.) долази до смањивања апсорпције на око половину интензитета, у области 270 nm, ако се концентрација сумпорне киселине повећава. Ово је приписано протонизовању етарског кисеоника и формирању оксонијум-јона, мада је како и сами аутори истичу, могуће формирање и других двеју врста поменутих комплекса. За максимум који се појављује на 284 nm код фенолних једињења растворених у концентрованој сумпорној киселини, а који је и раније испитиван¹⁴, Arnett и Wu сматрају да не потиче од обичне протонизације. Они не спомињу могућност да се та трака јавља као последица сулфоновања, мада наглашавају да су раствори у 95% сумпорној киселини коришћени не дуже од 1 часа, да би се избегли ефекти брзе сулфонације фенола у тој средини.

Закључак да је формирање оксонијум јона доминантан процес при растварању фенолних једињења у јаким киселинама, стављен је међутим под сумњу. Birchall и сарадници^{45,46} су на бази испитивања NMR спектра анизола у HSO_3F и $\text{HF}-\text{BF}_3$ киселинама (на ниским температурама), дошли до закључка да се овај протонизује само на *пара*-угљенику, а да трака на 270 nm у UV спектру анизола раствореног у 100% сумпорној киселини не постоји. Запажају се само две траке на 240 и 285 nm које се приписују С-протонизованом облику.

Пошто је касније ипак нађено да се анизол на врло ниској температури у извесној мери протонизује и на кисеонику упоредо са С-протонизацијом⁴⁷, то је изнето мишљење⁴⁸ да се у концентрованој сумпорној киселини, са порастом њене концентрације, може посматрати промена од О- до С-протонизованог облика анизола. Протонизовање на кисеонику се дешава при концентрацијама киселине $\geq 77\%$, док протонизовање на угљенику преовлађује изнад 92% H_2SO_4 . При овоме је могућа додатна стабилизација кисеонично-протонизованог облика, грађењем водоничних веза са растварачем⁴⁹⁻⁵². Потврду за ово аутори⁴⁸ налазе у UV спектру анизола у 93% сумпорној киселини, где појаву апсорпције на 285 nm приписују С-протонизованом а слабу траку на 270 nm О-протонизованом облику. Даље се изводи закључак, да бензенови деривати чији протонизовани облици могу да граде водоничне везе са растварачем, знатно теже примају протон у перхлорној него у сумпорној киселини исте јачине, али да је то у много мањем степену изражено или је чак и обрнуто за оне супстанце код којих је стабилизација водоничном везом немогућа. Другим речима, растварачи који образују водоничну везу фаворизују кисеоничну протонизацију. Ова чињеница заједно са знатним „медииум ефектом“ на апсорпцију фенолних етара у области 270 nm, може да објасни одсуство приметне О-протонизације анизола у перхлорној киселини.

Постављајући питање о исправности међусобног поређења таквих средина, као што су смеше $\text{HF}-\text{BF}_3$ и водени раствори сумпорне киселине Ram-

сеу⁵⁴ одбацује могућност да максимум на 284 nm потиче од протонизације анизолa на *пара*-угљенику, истичући да се појава ове траке мора приписати сулфонованом облику супстанције. Наводи се да доступни NMR спектри анизолa било у FSO₃H било у H₂SO₄, на собној температури, нису сагласни са очекиваним за *пара*-протонизовани облик. Раније је већ било саопштено⁵⁴ да је полувреме реакције сулфоновања *p*-анизиламина (*p*-метоксibenзиламин) на собној температури у концентрованој сумпорној киселини мање од једног минута. Ramsey такође тврди да се сулфоновање анизолa у 92% сумпорној киселини комплетно завршава за неколико секунди и да се на тај начин у раствору формира стабилно једињење. Даљу потврду за своју тврђу аутор налази у идентичности UV спектра анизолa у 92 и 98% сумпорној киселини, без обзира на начин припремања раствора. Када се овим киселим растворима додаје вода, до 80% њеног садржаја, апсорпциона трака па 284 nm мења се у типичну ароматичну траку са максимумом на 278 nm уз истовремено нестајање траке на 240 nm. Сличан утицај растварача налази се и у спектрима толуенсулфонске киселине. Коначно се закључује да доступни инфрацрвени и NMR спектри, као и UV максимуми на 284 и 240 nm уочени код раствора анизолa у концентрованој сумпорној киселини, не могу бити приписани *S*-протонизованом анизолу. На основу снимљених спектра, познатих могућих реакција, примећеног утицаја растварача и високе растворљивости добијеног продукта можемо настали производ идентификовати као *орто*-сулфонован анизол⁵⁵.

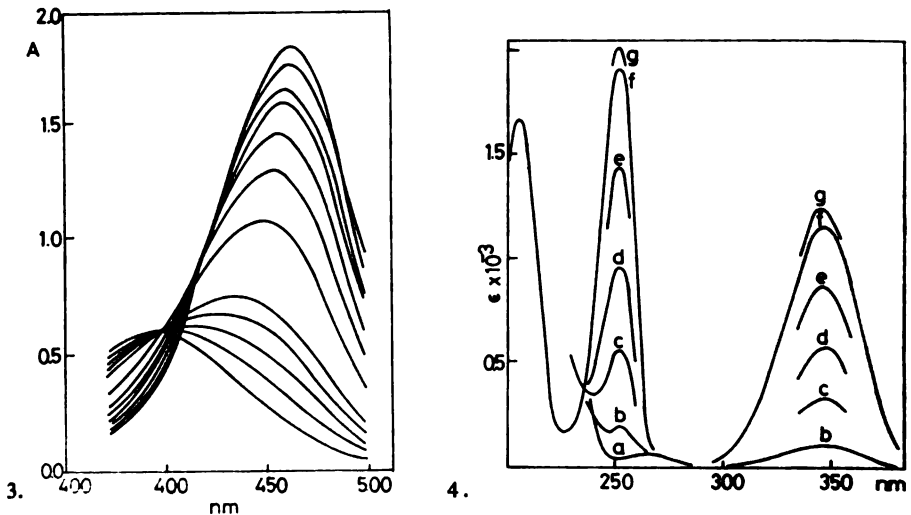
Потврду о формирању сулфонованих продуката такође даје и хронопотенциометријско, потенциометријско и спектрофотометријско испитивање хидрохинона у растворима концентроване сумпорне киселине⁵⁶. У свим испитиваним растворима, без обзира на киселост, UV спектар хидрохинона карактерише се двема тракама, једном на око 220 nm на коју промена киселости нема знатнији утицај и другом на око 275—295 nm која се мења са јачином киселине. Нађено је да се дужеталасна трака помера батохромно, приближно линеарно са порастом киселости, уз истовремено опадање моларне апсорптивности. Овакве промене се дешавају у опсегу киселости између 35 и 50%. Даљи пораст киселости до 65% H₂SO₄ не доводи до промена у интензитету траке. Померање траке је тумачено као ефекат средине, а опадање апсорптивности приписује се адитији протона. Пошто нема појаве нових трака, али се у спектру дешавају знатније промене, то је закључено да је једина могућа реакција у раствору формирања оксонијум-јона (σ -комплекси дају две нове траке, π -комплекси изазивају мале промене спектра). Чињеница да је опадање апсорптивности знатно мање код хидрохинона него код фенола (18% према 40%), тумачена је тиме што код хидрохинона постоји и друга непротонисана хидроксил-група, чији кисеоник има неспарене електроне слободне за интеракцију са π -електронима језгра. Истовремено је утврђено да мопро-протонизација хидрохинона нема утицаја на електро-оксидациони потенцијал насталог једињења.

Када се концентрација сумпорне киселине повећава од ~60% до 90% долази до даљег батохромног померања дужеталасног максимума, тако да је у 99% киселини максимум апсорпције на 295 nm, при чему се апсорптивност не мења. У 70% сумпорној киселини јавља се нови максимум на око 260 nm приписан формирању нове супстанције. Но пошто нема истовремене појаве траке у области 350 nm, не може бити речи о σ -комплексу, него се претпоставља да апсорпција у тој области потиче од моно-сулфоноване конјуговане кисе-

лине гидрохинона. У киселини веће концентрације од 85% идентификовани су и дисулфовани производи⁵⁵.

Још један интересантан случај протонизовања супстанције, праћеног сулфонувањем, који истовремено указује на сложеност реакција у концентрованим растворима сумпорне киселине, срећемо при прелажењу азоксибензена у 4-хидроксиазобензен⁵⁶ (Wallach-ово премештање). За азоксибензен је нађено да је полупротонизован у 65% сумпорној киселини, а потпуно у 85% H_2SO_4 . Испитивања су вршена у киселини веће концентрације од 90%, дакле са комплетно монопротонизованим азоксибензеном који апсорбује на 390 nm. На тој таласној дужини апсорбанција опада са временом, што одговара претварању азоксибензена у 4-хидроксиазобензен, али како је и овај такође монопротонизован изнад 90% H_2SO_4 , то је пораст апсорпције на 460 nm приписан формирању конјуговане киселине 4-хидроксиазобензена⁵⁷ (сл. 3). Ако се као растварач употреби сумпорна киселина концентрације изнад 98%, добија се дипротонизовани облик супстанције, чији је максимум апсорпције на 424 nm, тако да се са порастом концентрације киселине преко 98% запажа померање траке ка краћим таласним дужинама. Вероватно место друге протонизације је на фенолном кисеонику⁵⁷. У области 100% H_2SO_4 долази поново до батохромног померања апсорпционог максимума са временом. После 50 минута од мешања раствора максимум се налази на 460 nm и приписан је формирању 4-хидроксиазобензен-4'-сулфонске киселине, што значи да је дошло до сулфонувања дипротонизованог 4-хидроксиазобензена.

За разлику од оваквог понашања нађено је да су у перхлорној киселини, чак и при највишим њеним концентрацијама, амини и карбонилна једињења потпуно, а фенол и анизол довољно стабилни, у времену уобичајено потребном за снимање њихових UV спектра⁵⁸, што указује на мањи утицај средине на



Сл. 3. Азоксибензен ($1,03 \times 10^{-5} M$, 4 cm ћелија) у 99,59% H_2SO_4 на 25°. Прва три спектра одговарају времену реакције од 1, 2 и 3 минута, последњи спектар после 50 минута⁵⁶.

Сл. 4. Зависност ϵ према λ за 1,3,5-триметоксибензен у: а) 95% етанолу; б—г) 44,7; 48,0; 50,0; 52,4; 63,5% $HClO_4$ ⁵⁰.

спектралне промене. Ово је сасвим различито од оног што се дешава у сумпорној киселини, где брзо и ирверзибилно сулфонување омета праћење јонизационих равнотежа. За аминне и карбонилна једињења UV спектри у HClO_4 се мењају на уобичајени начин са порастом концентрације киселине, што омогућава да се из зависности моларне апсорптивности од киселости средине (H_0) добију вредности одговарајућих константи јонизације. Међутим за фенол, анизол и *p*-нитроанизол ово није могуће учинити. Мада максимум у области 260—270 nm код ових једињења, како је већ напред речено, опада до око половине са порастом концентрације киселине у широком опсегу од разблажене до 70% HClO_4 , зависност апсорпционог коефицијента од H_0 не даје типичну криву са превојном тачком. Закључује се да опадање тог максимума није последица протонизовања. При вишим киселостима јавља се нова трака на 285 nm, чије је понашање ближе оном очекиваном за јонизацију, па се наводи⁵⁸ да нема протонизовања тих база док је киселост мања од $H_0 = -9$ (табела V).

ТАБЕЛА V

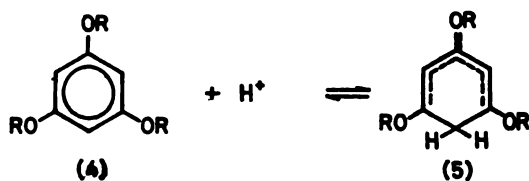
Ултразубичасте апсорпционе карактеристике у перхлорној киселини⁵⁸

Једињење	λ_b , nm	$\epsilon_{\text{вн}^+}$	$\lambda_{\text{вн}^+}$, nm	ϵ_b
2-Хлоро-4,6-динитроанилин	350	13000	350	390
N,N-Диметил-2,4,6, тринитроанилин	385	13600	385	110
Бензоева киселина	230	10300	258	14100
Бензамид	225	8900	240	11900
Бензалдеhid	250	11400	295	19200
Ацетофенон	250	12000	295	20200

Ултразубичасти спектри флороглуцина (1,3,5-трихидроксибензена) и његових алкил-етара, затим резорцина (1,3-дихидроксибензена) и 1,3-дихидрокси-2-метилбензена и њихових етара као и неких метил деривата фенола и анизола у концентрованим растворима сумпорне и перхлорне киселине, знатно се разликују од оних за фенол и указују да су протонизовани облици тих једињења бензенонијум-јони⁵⁹. Флороглуцин и његови алкил етри показују слабу апсорпциону траку на око 265 nm ($\epsilon \approx 500$) која је карактеристична за хидрокси и алкокси бензене. На слици 4 приказан је спектар 1,3,5-триметоксибензена у различитим растварачима⁵⁰. У 95% етанолу постоје поменута трака на 266 nm ($\epsilon = 576$) и још једна јака трака испод 230 nm. Овакав спектар одговара непротонизованој слободној бази. Са порастом концентрације перхлорне киселине, постојеће траке се трансформишу у две јаке траке на око 250 nm ($\epsilon > 2 \cdot 10^4$) и 350 nm ($\epsilon > 1 \cdot 10^4$). Ове спектралне промене су реверсибилне са неутрализацијом растварача и догађају се између 35 и 65% HClO_4 . На спектрима се запажа такође добро дефинисана изозбестична тачка. Из спектра приказаних на слици може се закључити да је протонизовање 1,3,5-триметоксибензена комплетно у 65% киселини.

На готово идентичан начин се понашају спектри свих горе поменутих једињења. Овакве измене у спектрима показују да се у раствору дешава проста протонизација на ароматичном угљенику и да су настала једињења

хидроксид или алкоксид бензенијум-јони (табела VI). Сличне промене у спектрима настају формирањем протонизованих облика полиалкилних бензена⁸⁰,



1,3,5-триаминобензена⁶⁰ и многих других бензеноидних ароматика^{80,27,81-86}, за које је утврђено да се такође протонизују на прстену. Исто понашање запажено је и при јонизовању ароматичних угљоводоника раствореним у $\text{HF}-\text{BF}_3$ смешама^{26,67}. Квантитативном анализом ових спектралних промена могуће

ТАБЕЛА VI

Ултраљубичасте апсорпционе карактеристике хидрокси- и алкоксидбензенијум јона мерени у 70%, HClO_4 ⁸⁹

Једињење	λ_{max} , nm за траку највеће таласне дужине Посматрано	Рачунао
1,3,5-Трихидроксибензен	340	339
1,3-Дихидрокси-5-метоксибензен	343	341
1-Хидрокси-3,5-диметоксибензен	343	343
1,3,5-Триметоксибензен	344	345
1,3-Дихидрокси-5-етоксибензен	343	342
1-Хидрокси-3,5-диетоксибензен	344	345
1,3,5-Триетоксибензен	348	348
1,3-Дихидроксибензен	311	311
1-Хидрокси-3-метоксибензен	313	313
1,3-Диметоксибензен	314	315
1,3-Дихидрокси-2-метилбензен	327	322
1,3-Диметокси-2-метилбензен	341	326
1,3-Дихидрокси-5-метилбензен	326	326
1-Хидрокси-3,5-диметилбензен	313 ^a	313
1-Метокси-3,5-диметилбензен	315 ^a	315
1-Хидрокси-3-метилбензен	298	298
1-Хидрокси-2,3,5,6-тетраметилбензен	330	331
Анизол	285 ^a	285

^aМерено у HClO_4 веће концентрације од 70%.

је добити скуп јонизационих константи за серију ароматичних молекула, које су у сагласности са вредностима очекиваним из односа структуре и базне јачине⁸⁸ (табела VII).

Поређење спектра трихидроксибензена са онима добијеним код моно- и ди- хидроксибензена, показало је да су апсорпциони максимуми код једињења са мање хидроксила група у молекулу, померени ка краћим таласним дужинама. Утврђено је при томе, да положај апсорпционе траке бензенијум-јона јасно зависи од броја окси-група *орто* или *пара* у односу на места протонизовања, а веома мало од тога да ли је у питању хидрокси, метокси или етоксигрупа. Са изузетком 1,3,5-триетоксибензена све базе исте серије образују σ -комплексе са апсорпционим максимумом у области 340—350 nm, а бензенијум-јони 1,3-дихидроксибензена и његових алкил етара показују апсорпцију у области 311—314 nm (табела VI).

ТАБЕЛА VII

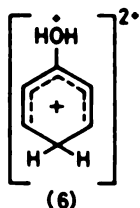
База јачина фенола и фенолних естера у перхлорној и сумпорној киселини⁶⁸

Једињење	HClO ₄	pK _a	H ₂ SO ₄
1,3,5-Триhidроксибензен	-3,13		-3,37
1,3-Дихидрокси-5-метоксибензен	-3,48		
1-Хидрокси-3,5-диметоксибензен	-4,35		
1,3,5-Триметоксибензен	-5,72		-5,46
1,3-Дихидрокси-5-етоксибензен	-3,47		
1-Хидрокси-3,5-диетоксибензен	-3,93		
1,3,5-Триетоксибензен	-4,78		
1,3-Дихидроксибензен	-7,83		-8,05
1-Хидрокси-3-метоксибензен	-8,37		-9,54
1,3-Диметоксибензен	-8,99		-9,75
1,3-Дихидрокси-2-метилбензен	-7,51		-8,24
1,3-Диметокси-2-метилбензен	-9,29		-9,66
1,3-Дихидрокси-5-метилбензен	-5,75		
1-Хидрокси-3,5-диметилбензен	-10,01		
1-Метокси-3,5-диметилбензен	-11,11		

5. РЕАКЦИЈЕ У СУПЕРКИСЕЛИНАМА

Веома опсежна испитивања услова протонизовања различитих моно-, ди- и триhidроксилних деривата бензена и њихових метил-естера у екстремно киселим срединама извршили су снимањем одговарајућих NMR спектара (¹H и ¹³C) Olah и Mo^{69,70}. Као растварачи употребљавана су четири суперкисела система, HF-SbF₅ (1:1 M/M) — SO₂ClF (I), HSO₃F — SbF₅ (1:1 M/M) — SO₂ClF (II), HSO₃F — SbF₅ (4:1 M/M) — SO₂ClF (III), и HSO₃F — SO₂ClF (IV), а само су фенол и анизол испитивани и у мање киселој средини (виhidровани HF са малим додатком SbF₅).

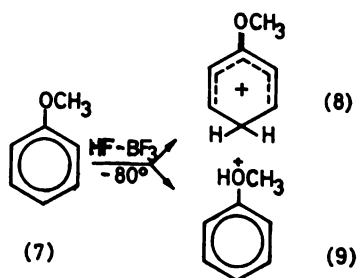
Протонизовање фенола у јаким киселинама испитивано је и раније^{45,71}. У употребљаваним суперкиселинама (I—IV) фенол је потпуно протонизован до бензенијум-јона. У NMR спектрима таквих система не може се запазити hidроксилни протон због веома брзе измене са протонима растварача. У циљу у смањивања брзине ове размене посматрања су вршена и на веома ниској температури (-80 ~ -105°). Под таквим условима примећено је и протонизовање на кисеонику у смеси HF-SbF₅. У јаким киселинама и на вишој температури може се констатовати само С-протонизован облик. Поменути брза размена протона може да доведе до формирања дикатјонског прелазног облика фенола (6).



Слична прелазна стања утврђена су и код других испитиваних бензенових деривата.

Истовремено са местом протонизовања мења се и расподела наелектри-сања. Протонизација на кисеонику не доводи до делокализације набоја. С друге стране, примећена је знатна делокализација набоја када се фенол протонизује на прстену. Адиција протона на *p*-угљеник фенола укључује π -електроне, те се електронски набој делимично премешта ка кисеониковом атому и *орто* и *пара*-угљенику, у односу на место протонизовања. Исти ефекти који су иначе сагласни са теоријским прорачунима, примећени су и код анизола⁶⁹.

Као и фенол и анизол је испитиван раније у различитим срединама^{45-47,72}. Потврђено је да се у флуорсумпорној киселини са или без додатка SbF_5 ствара *p*-метоксибензенијум јон (8), а у $\text{HF}-\text{BF}_3$ киселини на -60° добија се смеша С- и О-протонизованог анизола (9). У све четири суперкиселине добијен је само облик протонизован на *p*-угљенику (8).

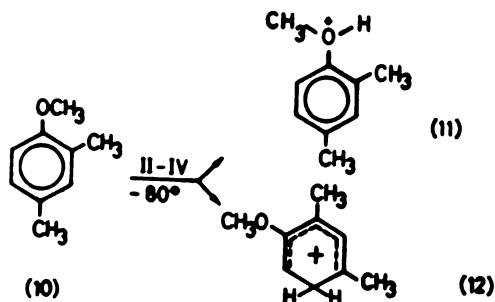


Испитивани су такође и услови протонизовања различитих метил-дери-вата анизола и фенола, при чему је нађено да се они претежно протонизују на прстену, али такође и на кисеонику, зависно од јачине киселине и температуре⁶⁹. Место напада протона изгледа да зависи и од врсте супституента. Тако је *p*-метилфенол (*p*-крезол) у суперкиселини II потпуно протонизован искључиво на прстену, док је *p*-метиланизол само делимично С-протонизован под истим условима. Једина разлика између ова два једињења је у природи супституентних група (OH , OCH_3). На основу овога изгледа да је хидрокси-група боља у стабилизовању бензенијум јона него алкокси-група. Супротно томе у суперкиселини IV *m*-метиланизол је потпуно С-протонизован, док се под идентичним условима *m*-крезол протонизује и на кисеонику (25%), што наводи да је метокси-група бољи стабилизатор бензенијум јона од хидрокси-групе. У суперкиселини III *p*-крезол је претежно а у систему IV искључиво О-протонизован. Идентично се понаша и *p*-метиланизол. Пошто јачина киселости употребљаваних суперкиселих растварача опада од I ка IV, закључује се да се однос изомерних С : О протонизованих облика смањује са опадањем киселости система.

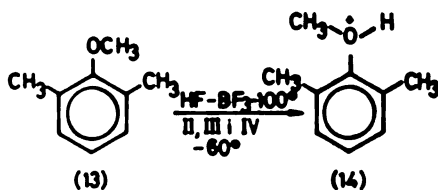
Орто- и *мета*-деривати фенола и анизола изузев *m*-метиланизола се у све четири суперкиселине протонизују на прстену, при чему се увек протонизује угљеник у *пара*-положају према хидрокси или алкокси-групи.

Интересантан је случај са протонизовањем 2,4-диметиланизола (10). Он се у суперкиселинама II — IV у мањој мери (до 30%) протонизује и на кисеонику (11), дајући одговарајуће смеше О и С-протонизованих изомера. При С-протонизацији делује метокси-група која је јаче орјентирајући супституент од метил групе. Али како је у овом случају *пара*-положај заузет, протон се адира на C_5 угљеник дајући бензенијум јон (12) који је додатно стабилизован

двема метил-групама у *орто* и *пара*-положају у односу на место протонизације.

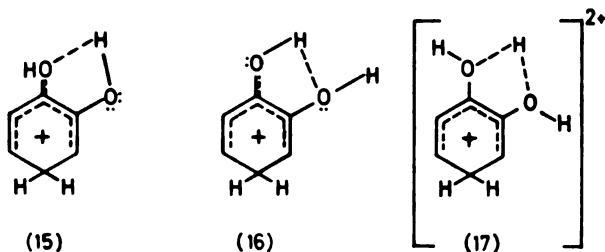


Остали диметиланизоли су углавном протонизовани до бензенијум јона, са изузетком 2,6-диметиланизола који је у суперкиселинама II—IV O-протонизован, док је у I дипротонизован на кисеонику и *орто*-угљенику (14).



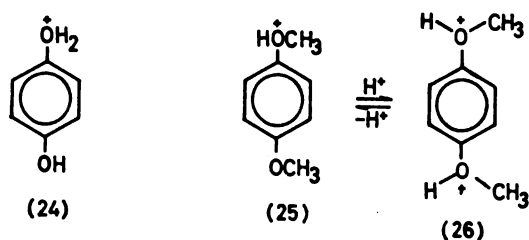
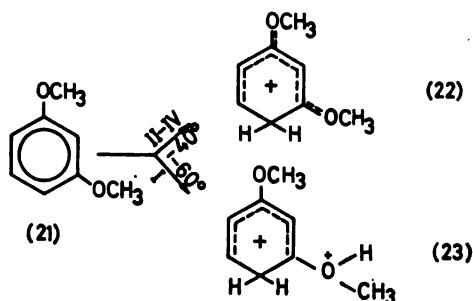
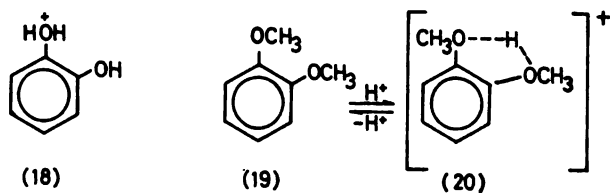
При реакцијама 3,5-диметоксифенола у коришћеним киселим растварачима поново се хидроксилна група јавља као бољи стабилизатор бензенијум јона од метокси-групе, јер је у *пара*-положају према хидрокси-групи протонизација неколико пута израженија, него у *пара*-положају према метокси-групи.

Дихидрокси и диметоксифенони се углавном протонизују на прстену. 1,2-Дихидрокси и диметокси-деривати (катехол и вератрол) у суперкиселинама II и III протонизовани су на угљенику. Хидроксилни протон код катехола не може да се примети у NMR спектрима, чак ни при условима при којима је то за фенол могуће (-90°). Претпоставља се да је то резултат образовања интра- (15) и интермолекуларске (16) водоничне везе или дипротонизованог катехола (17).

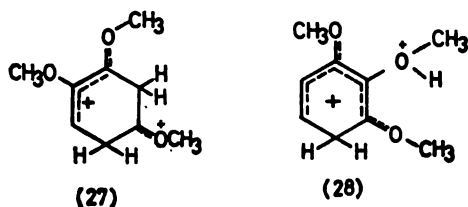


Настајање било ког од ових облика може да објасни одсуство сигнала за хидроксилни протон.

У најслабијој суперкиселини IV оба једињења, као и у раније наведеним случајевима, могу да се протонизују и на кисеонику (18) и (20). У том случају вератрол (19) је изгледа у равнотежи са својим кисеонично протонизованим обликом (20), како се чини због везивања протона са обе метокси-групе преко водоничних веза.



За 1,3-дихидроксibenzen (резорцин) и 1,3-диметоксibenzen (21), раније је показано да се протонизују искључиво на угљенику у HF^{47} или $\text{HF}-\text{BF}_3^{71}$ растворима. Исто се дешава и у суперкиселинама II—IV.



У суперкиселини I постоји могућност за даље протонизовање 1,3-диметоксибензена, при чему изгледа да се други протон пре адира на *орто* него на *пара*-метокси групи, дајући дипротонизован јон (23).

За разлику од свих до сада поменутих хидрокси и алкоксибензена 1,4-дихидроксибензен (хидрохинон) и 1,4-диметоксибензен се протонизују искључиво на кисеонику (24) и (25), у свим употребљаваним растварачима. Једина разлика између ова два једињења је у томе, што у најјачој киселини I хидрохинон (као и остала два хидроксибензена) даје недефинисане полимеризационе производе, док диметоксибензен прима два протона дајући дикатјон (26). За ово последње разлог је још увек нејасан, јер је познато да метокси групе активирају ароматични прстен за електрофилну супституцију. Међутим *p*-диметоксибензен се уопште не може протонизовати на прстену, чак ни у најјачој киселини.

Јонизационе реакције трихидроксибензена и њихових метил стара у суперкиселинама⁷⁰ знатно су сложеније него оне код моно и дихидроксибених деривата. Место протонизовања је претежно на прстену и зависи од употребљене киселине. Дикатјони се формирају у већој мери него код других деривата и то претежно у јачим киселинама I и II. Триалкоксибензени образују дикатјоне углавном у најјачој суперкиселини I, док се трихидроксибензени, слично дихидроксибензенима, у њој полимеризују дајући недефинисане производе, а дипротонизују се у киселини II. При томе се прва протонизација дешава искључиво на прстену. Због изражене делокализације набоја према *мета*-угљенику, код насталих бензенијум јона *мета*-угљеник постаје довољно нуклеофилан за адицију протона, што резултује у стварању дикатјона. У случајевима када су два различита места (O и C) способна да приме протон, настају два типа дикатјона у две различите киселе средине (27) и (28). У неким другим случајевима, када и даље постоје могућности за адицију протона било на кисеоников било на угљеников атом, други протон иде само на кисеоник у *мета*-положају (28).

6. ЗАКЉУЧАК

Литературни подаци изнети у овом приказу често нису међусобно сагласни. Поменимо, на пример, да Yates и Wai⁵⁸ закључују да се фенол и анизол протонизују у перхлорној киселини тек при $H_0 > -9$ и да се то уочава из зависности апсорпционог максимума на 285 nm од киселости растварача. Arnett и Wu³⁸, међутим, посматрајући иста једињења у сумпорној киселини, наводе да се из опадања апсорпције на 270 nm добија потврда о протонизовању на кисеонику, а да појава λ_{max} на 284 није резултат адиције протона. Ramsey⁵³ са своје стране искључује могућност посматрања протонизованих облика анизолa и фенола, путем њихових UV спектра у сумпорној киселини, истичући да се апсорпциона трака на 284 nm мора приписати сулфованим производима. У многим другим случајевима, зависно од услова рада и употребљених реактаната добијени су резултати, који због своје на први поглед значајне разноликости, тек у новије време почињу да се уклапају и међусобно допуњују. Сада је са сигурношћу утврђено да хидрокси и алкоксибензени у киселој средини могу да се протонизују било на кисеонику било на прстену.

Место протонизовања зависи од многих чинилаца, природе и концентрације растворка, киселости растварача, врсте атома у супституентним

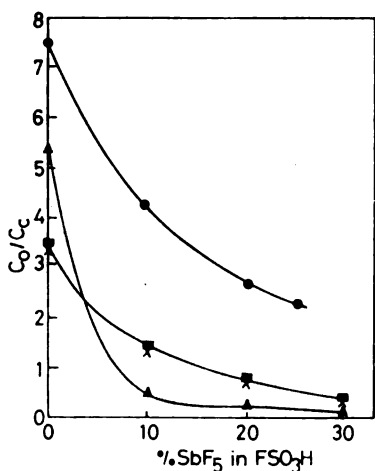
групама, температуре и низа других још недовољно разјашњених фактора. Неретко се добија смеша О и С протонизованих облика, а како је истакнуто протонизација је често праћена и сложенијим типовима реакција. Примери за ово су сулфоноване анизола, фенола и многих других хидроксibenzena у концентрованим растворима сумпорне киселине^{38,53,73,74}, или полимеризационе реакције истих једињења у суперкиселинама.

Изгледа да на место протонизовања највише утиче киселост употребљеног растварача. Протонизација на кисеонику фаворизирана је у слабије киселим срединама, а изгледа и могућношћу образовања водоничне везе између наgraђених оксонијум јона и растварача. Водонично везивање као извор додатног стабилизовања катјона у јаким киселинама, сугерисано је од стране више истраживача^{48,52}, при томе је примећена сличност у стабилизационом утицају протона и метил-групе^{75,76} образовањем водоничне везе са кисеонично протонизованим супстанцијама.

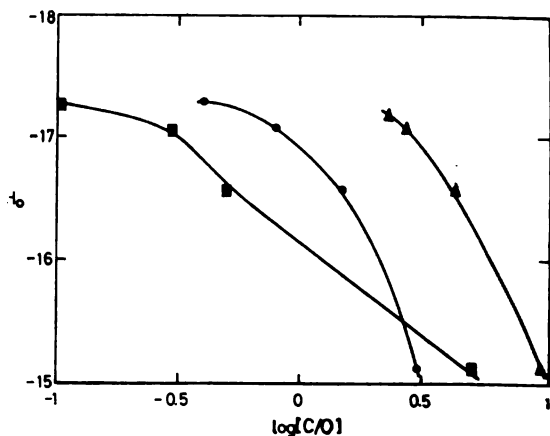
Утицај пораста киселости растварача на однос О/С протонизације истакнут је код приказивања реакције у суперкиселинама. Илустративно је такође понашање *p*-алкокси деривата фенола и анизола у HF—SbF₅ смешама, у којима се киселост система повећава са порастом количине SbF₅ у смеси (сл. 5)⁷⁶. Очеvidно је да количина О-протонизованих продуката опада како киселост расте. Исто се запажа и при протонизовању *p*-метиланизола у суперкиселинама, где додавање воде у реакциону смешу повећава степен протонизовања на кисеонику.

Супституција такође има веома значајну улогу на место и ток протонизовања. Поменути су примери *p*-крезола, *m*- и *p*-метиланизола, итд. Ефекат супституената на протонизоване јоне није још увек довољно испитан, па тиме многи фактори (електронски и стерни на пример) остају непотпуно објашњени.

Дихидрокси и диметоксибензени се претежно протонизују на ароматичном угљенику. Због чега се хидрохинон и *p*-диметоксибензен протонизују



Сл. 5. Утицај пораста концентрације SbF₅ на однос О/С протонизације за *p*-метиланизол (■), *p*-крезол (×), *p*-етиланизол (▲) и *p*-метилфенетол (●) на -30°C.



Сл. 6. Однос С/О протонизације у зависности од Н за *p*-метиланизол (●), *p*-етиланизол (▲) и *p*-метилфенетол (■) на -30°C.

искључиво на кисеонику, није још сасвим испитано, али је вероватно да значајну улогу у томе игра стабилизација ароматичног прстена двома електрондонорским групама у *para*-положају.

За трихидроксидна једињења протонизовање на угљенику је доминантно у сумпорној и перхлорној киселини. У суперкиселинама, мада се у већини случајева запажа С-протонизација, стварање дијактјона је често праћено протонизовањем кисеоника. Треба одмах истаћи, да није искључено протонизовање кисеоника у знатно већој мери него што се то запажа. Међутим у многим киселим срединама то је веома брз, потпуно реверзибилан процес, тако да кисеонично протонизовани облици могу бити примећени само у ниско-нуклеофилним системима, са великим мањком електрона, какви су иначе суперкиселине. Насупрот томе, С-протонизовани јони показују знатно мању тенденцију за размену са растварачем.

Испитивање равнотеже између низа хидрокси и алкоксибензена и њихових протонизованих јона, у функцији киселинске јачине растварача, показало је да нема јединствене киселинске функције која може да прикаже киселинску зависност свих реакција⁶⁸. У зависности од тога да ли је место протонизовања на угљенику, кисеонику или азоту, а такође и у зависности од броја супституентних група, долази се до тога да се на поједине равнотежне реакције не могу примењивати исте киселинске функције.

На равнотежну протонизацију слабих азотних и кисеоничних база (бензенових деривата) примењује се једначина (4), раније дата за дефинисање H_0 функције. Показано је међутим да протонизовање на угљенику не зависи од исте киселинске функције^{77,78}. Скала са H_0 заснована је на употреби супституисаних амина као индикатора. Међутим протонизовање карбонских база боље се описује зависношћу од функције H_7 ⁷⁷, засноване на употреби арилметанолских индикатора. Ово значи да се однос коефицијената активности карбонске базе и њене конјуговане киселине f_B/f_{BH^+} мења на исти начин као и одговарајући количник арилметанола, употребљених за дефинисање H_7 . Касније су међутим и ови резултати донекле кориговани⁷⁹, али остаје чињеница да се на равнотежу О- и С-протонизације не може примењивати иста зависност.

Ако би иста киселинска функција (H_0) важила за оба случаја протонизационе равнотеже, тада би логаритамски однос концентрација С и О-протонизованог облика у зависности од H_0 требало да буде права. На сл. 6 је приказан овај однос за *p*-метил и *p*-етиланизол⁷⁷, одакле се јасно може уочити потврда горњег закључка.

Још увек остаје непотпуно објашњен утицај температуре на јонизационе реакције ових система, мада неки резултати указују да је кисеонична протонизација више егзотермна⁷⁷, и да опадање температуре фаворизује формирање оксонијум-јона, што се може довести у везу са успоравањем реакције размене протона на нижим температурама.

Поменимо још чињеницу, да се често наводи запажање о већим стабилизационом ефекту метокси- у односу на хидрокси-групу. Постоје и примери где се та разлика не уочава (*p*-метиланизол и -фенол) или где је ситуација обрнута. У сваком случају и метокси и хидрокси-група и уопште структурне измене, могу у знатној мери повећати базност ароматичног молекула. За сада није познат водени систем довољно кисео да протонизује сам бензен, док се његови супституисани деривати веома лако подвргавају тој реакцији. Поред тога што су такви системи и реакције у њима значајан извор информа-

ција о понашању самих ароматичних молекула, они су од посебног интереса и у испитивању система вода — концентрована киселина.

ИЗВОД

Дати су литературни подаци о реакцијама слабо базних бензенских деривата у јаким киселим срединама. Изнети су резултати посматрања промена у UV и другим спектрима, на основу којих је закључено, да је доминирајући процес у таквим срединама протонизовање ароматичних молекула. Место протонизације може бити на (ароматичном) прстену и/или кисеонику из супституентне групе и зависи од многих чинилаца, од којих су најважнији киселост средине, број и природа супституентних група.

Приказани резултати указују на значај оваквих испитивања, како са становишта бољег упознавања утицаја структурних, стерних и других фактора, на реакционе особине бензена и бензенских деривата, тако и са аспекта потпунијег дефинисања јако киселих неорганских растварача као реакционих средина.

S U M M A R Y

IONIZATION OF WEAK BASES IN STRONG ACIDS

DRAGAN A. MARKOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550,
YU-11001 Belgrade*

Literature data on the reactions of weak basic benzene derivatives in strongly acid media have been given. The results of observed changes in UV and other spectra, on the basis of which it has been concluded that protonation of aromatic molecules is the dominant process in such media, are also presented. Protonation can take place on an aromatic ring and/or on the oxygen from a substituent group and depends on numerous factors the most important of which are acidity of the medium and number and nature of substituent groups. The results presented point to the importance of these investigations for both better understanding of the effect of structural, steric and other factors on reaction properties of benzene and its derivatives, and for a more complete definition of strongly acid inorganic solvents as reaction media.

(Received 13 November 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Arnett, „*Progress in Physical Organic Chemistry*“, Vol. I, S. G. Cohen, A. Streitwieser, Jr., R. W. Taft Editors, Interscience, New York 1963
2. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721 (1932)
3. L. P. Hammett, *Chem. Rev.*, **16**, 67 (1935)
4. L. P. Hammett, „*Physical Organic Chemistry*“, McGraw-Hill, New York 1976
5. M. J. Jorgenson, D. R. Hartter, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 878 (1963)
6. P. С. Рябова, И. М. Медветская, М. И. Виник, *Ж. Физ. Хим.*, **40**, 339 (1963)
7. C. D. Johnson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6654 (1969)
8. M. A. Paul, *Ibid.*, **76**, 3236 (1954)
9. K. N. Boscombe, R. P. Bell, *J. Chem. Soc.*, 1096 (1959)

10. T. G. Bonner, J. Phillips, *Ibid.*, 650 (1966)
11. M. A. Paul, F. A. Long, *Chem. Rev.*, 87, 1 (1957)
12. L. Doub, J. M. Vandenberg, *Ibid.*, 60, 2714 (1947)
13. L. Doub, J. M. Vandenberg, *Ibid.*, 71, 2414 (1949)
14. O. Goldschmid, *Ibid.*, 78, 3780 (1953)
15. H. Sponer, *Revs. Mod. Phys.*, 14, 224 (1942)
16. R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 43, 279 (1933)
17. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 7, 353 (1939)
18. W. Moffitt, *Ibid.*, 22, 320 (1954)
19. T. W. Campbell, S. Linden, S. Godshalk, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 880 (1947)
20. M. Kilpatrick, H. H. Hyman, *Ibid.*, 60, 77 (1958)
21. N. D. Coggeshall, E. M. Lang, *Ibid.*, 70, 3283 (1948)
22. H. E. Ungnade, *Ibid.*, 78, 432 (1953)
23. N. S. Bayliss, L. Hulme, *Australian J. Chem.*, 6, 257 (1953)
24. M. Kilpatrick, F. Luboraky, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 577 (1953)
25. C. Reid, *Ibid.*, 76, 3264 (1954)
26. E. L. Mackor, G. Dallinga, J. H. Kruizinga, A. Hofstra, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 836 (1956)
27. V. Gold, F. I. Tye, *J. Chem. Soc.*, 2172 (1952)
28. A. Wenzel, *J. Chem. Phys.*, 22, 1623 (1954)
29. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952)
30. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, 22, 1352 (1955)
31. L. E. Orgel, *Quart. Revs. (London)*, 8, 422 (1954)
32. S. Nagakura, J. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 22, 236 (1954)
33. K. L. Nelson, H. C. Brown, „*The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*“, Vol. 3, Chap. 55, B. T. Brooks, C. E. Boord, S. S. Kurtz and L. Schmerling (Editors), Reinhold, New York 1955
34. P. A. Wyatt, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 490 (1960)
35. R. A. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1059 (1964)
36. C. G. Swain, A. S. Rosenberg, *Ibid.*, 83, 2154 (1961)
37. Д. Марковић, *Докторска дисертација*, Природно-математички факултет, Београд 1976
38. E. M. Arnett, C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5660 (1960)
39. L. N. Ferguson, *Ibid.*, 77, 5288 (1955)
40. H. C. Brown, R. M. Adams, *Ibid.*, 64, 2557 (1942)
41. P. A. McCusker, S. M. Kennard, *Ibid.*, 81, 2976 (1959)
42. W. Gerrard, E. D. Macklen, *Chem. Ind. (London)*, 1070 (1959)
43. W. Gerrard, E. D. Macklen, *Ibid.*, 1549 (1959)
44. P. D. Bartlett, J. D. McCollum, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1446 (1956)
45. T. Birchall, A. N. Bourne, R. J. Gillespie, P. J. Smith, *Can. J. Chem.*, 42, 1433 (1964)
46. T. Birchall, R. J. Gillespie, *Ibid.*, 42, 503 (1964)
47. D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean, *Rec. Trav. Chim.*, 85, 109 (1966)
48. A. J. Kresge, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3868 (1968)
49. A. J. Kresge, G. W. Barry, K. R. Charls, Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4343 (1962)
50. W. M. Schubert, R. H. Quacchia, *Ibid.*, 85, 1278 (1963)
51. E. M. Arnett, G. W. Mach, *Ibid.*, 86, 2671 (1964)
52. D. Veselinović, D. Marković, M. Mirjanić, *J. Electroanal. Chem.*, 83, 468 (1974)
53. B. G. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5358 (1966)
54. P. Schleyer, D. Kleinfelter, H. Richey, *Ibid.*, 85, 479 (1963)
55. H. B. Mark, Jr., C. L. Atkin, *Anal. Chem.*, 36, 515 (1964)
56. E. Buncel, W. M. J. Strachan, *Can. J. Chem.*, 48, 377 (1970)
57. W. M. J. Strachan, A. Dolenko, E. Buncel, *Ibid.*, 47, 3631 (1969)
58. K. Yates, H. Wai, *Ibid.*, 43, 2131 (1965)
59. J. Kresge, Y. Chiang, L. E. Hakka, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6167 (1971)
60. H. Köhler, G. Scheibe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 285, 221 (1956)
61. D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean, „*Carbonium Ions*“ Vol. II, Chapter 20, G. A. Olah, P. von R. Schleyer Editors, Wiley, New York 1970
62. H. H. Perkampus, *Advan. Phys. Org. Chem.*, 4, 196 (1966)
63. V. Gold, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, 2167 (1952)
64. V. Gold, F. L. Tye, *Ibid.*, 2181 (1952)
65. V. Gold, F. L. Tye, *Ibid.*, 2184 (1952)
66. A. A. Stuart, E. L. Mackor, *J. Chem. Phys.*, 27, 826 (1957)
67. G. Dallinga, E. L. Mackor, A. A. Stuart, *Mol. Phys.*, 1, 123 (1958)
68. A. J. Kresge, H. J. Chen, L. E. Hakka, J. E. Kouba, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6174 (1971)
69. G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Org. Chem.*, 38, 353 (1973)

70. G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5341 (1972)
71. R. W. Alder, F. J. Tayler, *J. Chem. Soc.*, B, 845 (1970)
72. G. A. Olah, M. B. Comisarow, E. Namanworth, B. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5252 (1967)
73. D. S. Veselinović, D. A. Marković, D. M. Jovanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, **43**, 225 (1978)
74. U. Svonholm and V. D. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin*, **2**, 962 (1972)
75. E. M. Arnett and J. F. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 978 (1973)
76. J. W. Larsen and M. Eckert-Maksić, *Ibid.*, **96**, 4311 (1974)
77. N. C. Deno, P. T. Groves and G. Saines, *Ibid.*, **81**, 5790 (1959)
78. A. J. Kresge and Y. Chiang, *Proc. Chem. Soc.*, 81 (1961)
79. A. J. Kresge, S. G. Mylonakis, Y. Sato and V. P. Vitullo, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6181 (1971)

ПРЕГЛЕД — REVUE

ЗАОСТАЛИ АУСТЕНИТ У СТРУКТУРИ ЧЕЛИКА

НАДА М. НОВОВИЋ-СИМОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 5. децембра 1978)

1. Појава заосталог аустенита у структури закаљеног челика
 - 1.1. Утицај хемијског састава
 - 1.2. Утицај услова аустенитизације
 - 1.3. Утицај брзине хлађења
2. Трансформација заосталог аустенита
 - 2.1. Термичка стабилизација
 - 2.2. Разлагање заосталог аустенита при отпуштању челика

Појава заосталог аустенита у структури закаљених челика непосредно је повезана са природом мартензитне трансформације, док његова количина зависи од хемијског састава и начина каљења челика. У зависности од захтеваних, функционалних особина конструкционог дела или алата, заостали аустенит представља пожељан или непожељан микроконституент структуре закаљеног челика.

С обзиром на непожељно присуство заосталог аустенита у структури угљеничних и нисколегираних челика од којих се захтева висока површинска тврдоћа и постојаност димензија у раду, циљ овог рада је да у кратком приказу изложи факторе који утичу на појаву и количину овог микроконституента и његово понашање у току дубоког хлађења или отпуштања ових челика.

1. ПОЈАВА ЗАОСТАЛОГ АУСТЕНИТА У СТРУКТУРИ ЗАКАЉЕНОГ ЧЕЛИКА

Познато је да се мартензитна трансформација може дефинисати као полиморфни, бездифузиони преображај у систему са једном компонентом. Одвија се путем истовременог померања групе атома полазне фазе на растојања која могу да достигну вредност и од 1 nm. При томе атоми незнатно мењају међусобне положаје, тако да је сваки атом полазне фазе окружен истим суседним атомима и у фази продукта трансформације. Као последица ове основне особености механизма мартензитне трансформације гранична површина полазне и настале фазе је кохерентна. Карактеристично је да кристална решетка новонастале фазе садржи исти број атома као решетка полазне фазе, будући да се преображај одвија без промене састава, али је другог кристалографског облика и специфичне запремине. Тако, мартензит угљеничних и нисколегираних челика, који представља пресићени чврсти раствор угљеника у α -железу, кристалише у тетрагоналом облику кристалне решетке. Са

порастом садржаја угљеника у мартензиту расте степен тетрагоналности према односу $c/a=1+0,046 p$, где је p —теж.% угљеника, односно повећавају се специфична запремина мартензита и унутрашња, еластична напрезања у структури закаљеног челика.

Стварање мартензита у току континуираног хлађења челика при тзв. атермалној мартензитној трансформацији одвија се у одређеном температурном подручју, започиње на M_s , а завршава се на M_f — температури. При томе је количина трансформисаног аустенита функција температуре до које је челик практично каљен. Прираштај трансформације не зависи много од састава челика, што је и потврђено на великом броју нисколегираних челика. Резултати испитивања¹ су показали да се у интервалу степена преображаја од 10 до 50% ствара 0,75 — 1,4% мартензита за сваки степен. Карактеристично је даље да је брзина раста мартензита такође независна од температуре трансформације; она је уопште узев велика и износи око 1 km/s. При томе је време образовања сваког кристала мартензита реда величине 10^{-7} s. Интересантан је податак да у случајевима када растућа мартензитна плочица наиђе на препреку, нпр. границе зрна, сплет дислокација итд., њена се коначна величина постиже тренутно.

Следећа битна карактеристика мартензитне трансформације је појава да после релативно брзог формирања раст мартензитне плочице престаје, тако да прираштај количине мартензита са снижењем температуре не иде путем даљег раста првобитно створених плочица, већ стварањем нових. Ако се у току континуираног хлађења између M_s и M_f -температуре прекине хлађење, онда време изотермалног држања постаје неповољан фактор, јер доводи до термичке стабилизације нетрансформисаног аустенита, о чему ће касније бити више речи. За даље настављање трансформације потребно је повећати степен потхлађења.

С обзиром на чињеницу да се γ — α трансформација зауставља чак и унутар великих и релативно хомогених кристала γ -фазе, већина аутора¹⁻⁵ сматра да мартензитна плочица може да расте све до оног момента док не дође до ометања кохерентности граничне површине аустенитне и мартензитне фазе. Наиме, услед пораста разлике у специфичним запреминама фаза у процесу трансформације, повећавају се напрезања у аустениту око растуће мартензитне плочице. Када присутна напрезања достигну вредност која је већа од границе еластичности, пластична деформација основе, услед нарушавања кохерентности граничне површине, доводи до завршетка трансформације, односно прекидања раста плочице мартензита. Наведени процеси су узрок појаве тзв. механичке стабилизације нетрансформисаног аустенита чији је ефекат утолико већи, уколико је образована већа количина мартензита, односно уколико је околни аустенит изложен већим напрезањима. Даље образовање мартензита може се остварити само под условом да се снизи температура, а тиме смање напрезања на притисак или преведу у активна, затезна напрезања; ово је остварљиво будући да аустенит има око два пута већи коефицијент дилатације од мартензита, па се при хлађењу јаче скупља.

До ометања кохерентности кристалних решетки аустенита и мартензита, односно до заустављања мартензитне трансформације аустенита, може да дође и услед појаве дислокација на граничној површини. Познато је да се при стварању мартензита деформише околни аустенит; деформација преосталог аустенита види се у облику дислокација које су у највећем броју смештене око мартензитне плочице, где достиже густину од 10^{11} до $10^{13}/\text{cm}^2$ ^{5,6}. Како се,

са друге стране, раст мартензитне плочице остварује померањем граничне површине унутар основне аустенитне фазе, то до престанка раста неће доћи у случају када се дислокације померају заједно са граничном површином.

Као последица наведених специфичности кинетике мартензитне трансформације, односно чињенице да прираштај мартензита при атермалној трансформацији зависи од степена потхлађења, при практичним поступцима каљења челика, чија се M_f — температура налази испод собне температуре, аустенитно-мартензитна трансформација остаје непотпуна, односно заостаје извесна количина нетрансформисаног аустенита. При томе количина заосталог аустенита у структури закаљеног челика зависи од хемијског састава, температуре аустенитизације и брзине хлађења.

1.1. Утицај хемијског састава

Утицај хемијског састава челика на количину заосталог аустенита огледа се у положају M_s -температуре. Опште је важћа појава да уколико је нижа M_s -температура, уколико је већа количина заосталог аустенита у структури закаљеног челика. Са повећањем садржаја угљеника и легирајућих елемената у челику, изузев кобалта и алуминијума, померају се M_s и M_f -тачке ка нижим нивоима температуре, с тим што је померање M_s -тачке интензивније⁷. При овоме не треба занемарити чињеницу да садржај угљеника и легирајућих елемената у челику и у аустениту није у свим случајевима исти, јер се у зависности од температуре аустенитизације један део угљеника и легирајућих елемената налази у карбидима, који не утичу на положај мартензитне тачке.

С обзиром на практичну потребу познавања количине заосталог аустенита, наилази се у литератури на низ емпиријских једначина које дају зависност положају M_s -температуре и хемијског састава, при чему се наводе граничне концентрације појединих елемената за које су једначине важеће. Не мању пажњу привлаче емпиријске зависности између количине заосталог аустенита и разлике M_s -тачке и температуре средства за каљење. Cohen⁷ је на бази металографских мерења нашао да између количине заосталог аустенита, V_A , и разлике температуре $M_s - T$ постоји следећа нумеричка зависност:

$$V_A (\text{запр. } \%) = 6,95 \cdot 10^{-13} [455 - (M_s - T)]^{5,33}. \quad (1)$$

Једначина одговара за низ челика који садрже од 0,75 до 1,35% С, до 2,8% Cr или до 5,4% Ni који су закаљени из подручја температура аустенитизације од 840 до 1040°, односно чије се мартензитне криве практично поклапају.

Koistinen и Marburger⁸ поставили су на бази резултата рендгенских испитивања количине заосталог аустенита у чистим Fe-C легурама са 0,37—1,1% С, емпиријску једначину која показује да се при хлађењу количина заосталог аустенита не смањује пропорционално промени температуре у $M_s - M_f$ подручју, већ према експоненцијалној функцији:

$$V_A (\text{запр. } \%) = \exp[-1,10 \cdot 10^{-2} (M_s - T)] \quad M_s > T > -80^\circ. \quad (2)$$

Једначину су аутори проверили и на комерцијалним угљеничним челицима и добили задовољавајуће резултате. Интересантно је да једначина (1) одговара једначини (2) само у случају када су у структури присутне веће количине

заосталог аустенита, 30—100%, што аутори оправдавају различитим методама испитивања. Наиме, једначина (1) је добијена на бази металографске процене заосталог аустенита, која је непрецизна када су у питању мале количине, као што је случај на температурама које су за 100° и више испод M_s -тачке.

У погледу теоријске оправданости коришћења емпиријских једначина за израчунавање заосталог аустенита у структури закаљеног челика у литератури су подељена мишљења. Једни сматрају⁵ да су функције опште важеће, јер сви фактори који утичу на γ — α трансформацију, као што су хемијски састав, услови аустенитизације и брзина хлађења, одређују и M_s -тачку. Међутим, поређењем мартензитних кривих различитих челика уочава се да појава мартензита не протиче у свим челицима према једној истој функцији. Свакако да различити степен стабилности аустенита различито легираних челика утиче на ову појаву. Ово је и доказано испитивањем Cohen-а да се једначина (1) не може применити за високолегиране брзорезне челике као и челик са 1,5% С и 12% Сг. Даље, важност једначина се ограничава када се хлађење између M_s и M_f -тачка прекине. Према Blomeier-у⁹ емпиријски нађена зависност количине заосталог аустенита од M_s -тачке, односно хемијског састава и услова аустенитизације, даће реалне резултате само у случајевима када се одвија „чиста“ мартензитна трансформација, када садржај легирајућих елемената није сувише висок и када се могу избећи ефекти термичке стабилизације испод M_s -тачке.

1.2. Утицај услова аустенитизације

Утицај температуре и времена аустенитизације на количину заосталог аустенита у структури закаљеног челика може се такође довести у везу са положајем мартензитних тачака. Са порастом температуре аустенитизације и продужењем времена држања, услед све интензивнијег растварања карбида, повећава се садржај угљеника и легирајућих елемената у аустениту, односно снижавају се M_s и M_f -тачка. Међутим, данас се све више проблеми везани за присуство и количину заосталог аустенита у челику, као и за процесе који се одвијају при мартензитној трансформацији, повезују са значајном улогом грешака у кристалној решетки аустенита⁶. Познато је да је стварање аустенита из феритно-карбидне структуре праћено контракцијом запремине, која је одговорна за увођење грешака у кристалну решетку аустенита, као што су дислокације, празнине, грешке у слогу итд. При томе утицај ових грешака на кинетику трансформације аустенита у мартензит зависи од услова аустенитизације. Тако је између осталог запажено да не само од температуре аустенитизације, већ и од порекла грешака зависи потпуност мартензитне трансформације. Тако су грешке у кристалној структури аустенита, настале при малим степенима пластичне деформације, веома нестабилне и ишчезавају већ на ниским температурама аустенитизације. Насупрот овоме, за уклањање стабилнијих грешака, нпр. границе субзрна, захтева се знатно дифузионо премештање, тј. међудејство дислокација, дислокација са границама аустенитних зрна, односно виша температура аустенитизације. При овоме не треба занемарити чињеницу да при истим условима аустенитизације, редослед уклањања грешака зависи од њихове енергије као и да интензитет одгревања грешака зависи од температуре и времена аустенитизације.

Са порастом температуре аустенитизације и продужењем времена држања, поред промена у финој структури аустенита, јавља се и раст аустенитног зрна.

Утицај величине зрна на количину заосталог аустенита Sastri и сар.¹⁰ нису посматрали независно од температуре и времена аустенитизације и брзине загревања, јер сви ови фактори утичу на степен хомогености аустенита, величину зрна и количину грешака у кристалној решетки аустенита. Аутор је користећи хемијски хомогени аустенит варирао услове аустенитизације и утврдио да температура и време аустенитизације, као и брзина загревања, утичу не само на величину аустенитног зрна, већ и на расподелу грешака у аустениту, односно кинетику мартензитне трансформације, па се на тај начин не може утицај величине аустенитног зрна посматрати независно од ова два друга параметра.

Насупрот овоме, утврђено је^{7,9,10} да се са повећањем величине зрна количина заосталог аустенита смањује. Олакшана трансформација великих аустенитних зрна у складу је са теоријом која повезује стварање кристалizacionих центара мартензита са дислокационом структуром аустенита. При стварању тзв. α -мартензита са тетрагоналном просторно центрираном решетком, што је случај у угљеничним и нисколегираним челицима, стварање центара за кристализацију мартензита одвија се хетерогено. При томе постоји више хипотеза о местима стварања клица мартензита¹⁻³. Једна, стварање центра за кристализацију мартензита у угљеничним челицима повезује са постојањем подручја аустенита која су осиромашена на угљенику. Ова подручја аустенита, настала флукуационим процесима, на температури испод M_s , услед веће разлике слободних енергија α и γ -фазе, могу да претрпе γ - α -преображај.

Највише је, међутим, развијена хипотеза да се места стварања мартензита налазе у оним подручјима полазне фазе која су карактеристична по специфичном распореду дислокација. Сматра се наиме, да стварање мартензита олакшава повећана концентрација напрезања, настала као последица одређених дислокационих конфигурација. Друга размишљања која иду у прилог ове хипотезе, обухватају могућност да се клице мартензита стварају услед одређених дислокационих реакција или прегруписавањем дислокација у мартензитном интервалу. Полази се и од претпоставке да већа подручја аустенита са одређеном групацијом дислокација на вишим температурама, постају активни центри кристализације на нижим температурама. При томе је раст плочице мартензита ограничен простором између дислокација.

Према томе, полазећи од концепта хетерогеног стварања клица мартензита и имајући у виду реалне услове каљења, треба претпоставити да ће се чак и у великим зрнима аустенита (висока температура аустенитизације), задржати потенцијални центри за кристализацију мартензита. Како је густина дислокација у овом случају много мања, постојаће мање препрека расту мартензитне плочице који зависи од слободног простора између дислокација. Мање аустенитно зрно, које се постиже на нижој температури, насупрот овоме, садржи већу густину дислокација које истовремено представљају препреку за даљи раст мартензита без обзира на велику почетну брзину реакције. У овом случају заостаје већа количина нетрансформисаног аустенита.

На основу изложеног може се закључити да веће аустенитно зрно поспешава аустенитно-мартензитну трансформацију, под условом да при аустенитизацији није дошло до потпуног поништавања грешака у кристалној

структури. Примера ради, треба навести да би дошло мартензитне трансформације аустенита са савршеном кристалном структуром, потребна је много већа разлика слободних енергија фаза које учествују у трансформацији, услед чега се снижава M_s -температура, а количина заосталог аустенита расте.

На тај начин избором температуре (и времена) аустенитизације у подручју температуре које обезбеђују потпуну растворљивост угљеника и легирајућих елемената и одржавањем осталих параметара константним, може се варирати количина заосталог аустенита у структури закаљеног челика.

1.3. Утицај брзине хлађења

Утицај брзине хлађења на количину заосталог аустенита такође се може довести у везу са положајем мартензитне тачке M_s . Дуго се сматрало да мартензитна трансформација одређеног челика започиње на једној истој температури независној од брзине хлађења; хоризонтала којом се приказује положај ове температуре на IR или КН — дијаграмима последица је оваквог схватања. Међутим, познато је било да се мартензитна трансформација одвија утолико потпуније, уколико је већа брзина хлађења, тј. при практичним условима каљења заостаје више аустенита ако се челик закали у уљу, а не у води, под условом да су при томе остварене брзине хлађења веће од критичне брзине каљења.

Испитивања Cohen-а⁷ и Constant-а и Murry-а¹¹ показала су да се промена количине заосталог аустенита са брзином хлађења може приказати кривом са максимумом, при чему максимална количина нетрансформисаног аустенита заостаје при брзини која је блиска критичној брзини каљења челика.

Повећање количине заосталог аустенита са опадањем брзине хлађења до критичне величине, Constant и Murry¹¹ објашњавају претпоставком да се из мартензита, који се образовао на вишим температурама мартензитног подручја, издваја угљеник који обogaђује аустенит, стабилизира га и на тај начин снижава M_s -тачку и повећава количину заосталог аустенита. Када брзина хлађења постане мања од критичне брзине хлађења, појављује се у структури поред мартензита и перлит, чиме се објашњава смањење удела заосталог аустенита у закаљеном челику.

Наведена испитивања утицаја брзине хлађења на количину заосталог аустенита^{1,12,13} пружају податке да се са порастом брзина хлађења, изнад оних које се користе при уобичајеном каљењу челика, помера M_s -тачка ка вишим температурама. Тако се у угљеничном челику са 0,5% С при брзинама хлађења мањим од 6600°/s, M_s -температура не мења и износи 370°. Са порастом брзине хлађења од 6600—16500°/s, M_s -температура се помера на 460°, да би са даљим порастом брзине хлађења остала непромењена.

Овакав утицај брзине хлађења на положај M_s -температуре, када не долази до промене састава потхлађеног аустенита, може се објаснити на следећи начин.

Пре мартензитне трансформације угљеник је у потхлађеном аустениту нехомогено распоређен. При томе се у њему стварају подручја, претежно око дислокација, која имају већи садржај угљеника у односу на номиналан садржај у челику. Са снижењем температуре аустенитизације повећава се равнотежна концентрација угљеника у овим подручјима аустенита. Постојање атмосфера угљеникових атома, као што је познато, блокира кретање дисло-

кација, услед чега аустенит отврђава, односно смањује му се способност за трансформацију у мартензит. Како образовање атмосфера угљеникових атома уопште узев зависи и од дифузије угљеника према дислокацијама у току хлађења аустенита, то ће и од брзине хлађења челика зависити ефекат овог процеса. Други речима, при брзинама хлађења угљеничних челика са 0,5 и 0,7% угљеника^{1,13}, на пример, које износе до 7000°/s, аустенит се налази у потхлађеном стању изнад M_s -температуре у времену од око десетине секунде до секунде. За ово време могу се створити равнотежне концентрације угљеникових атома око дислокација у аустениту, услед чега се отежава мартензитна трансформација, а M_s -температура је ниска и не зависи од брзине хлађења; почевши од једне одређене брзине хлађења, али веће од максималне брзине хлађења која обезбеђује непромењену M_s -температуру, постизање равнотежне концентрације угљеника на грешкама у кристалној структури аустенита постаје све више отежано, а као последица овога смањује се отпорност аустенита према деформацији клизањем или двојникованњем, односно M_s -тачка се помера ка вишим температурама. Када се брзина хлађења повећа тако да време боравка челика у аустенитном стању за време хлађења износи стоте делове секунде, тада је практично немогуће стварање атмосфера угљеникових атома око дислокација, на M_s -температуру не утиче даље повећање брзине хлађења — она остаје константна.

Из овога се може закључити да брзине хлађења, које се остварују при реалним брзинама каљења челика, не утичу на положај M_s -температуре; при томе се у опсегу коришћених брзина каљења количина заосталог аустенита смањује ако су брзине хлађења веће или мање од критичне брзине каљења датог челика.

2. ТРАНСФОРМАЦИЈА ЗАОСТАЛОГ АУСТЕНИТА

Заостали аустенит и мартензит који чине структуру закаљених челика у квантитативним односима који зависе од претходно изложених параметара (хемијски састав, услови аустенитизације и брзине хлађења при каљењу), представљају екстремно нестабилне фазе тако да се спонтане, иако мале, промене микроструктуре и особина могу запазити већ у току задржавања закаљеног челика на собној температури. Међутим, трајније промене аустенита и мартензита, као што је познато, постижу се помоћу термичких поступака изнад или испод собне температуре.

2.1. Термичка стабилизација аустенита

У току дубоког хлађења закаљеног челика заостали аустенит се трансформише у мартензит, што је праћено порастом запремине, односно дилатацијом узорка челика и то од $0,15 \cdot 10^{-3}$ по центиметру дужине узорка и за сваки 1% заосталог аустенита⁶ и порастом тврдоће.

Ефекат поступка испод 0° повећава се са снижењем температуре дубоког хлађења и повећањем количине заосталог аустенита. Међутим, основни проблем при дубоком хлађењу чини термичка стабилизација заосталог аустенита.

Термичка стабилизација принципијелно се разликује од механичке стабилизације аустенита, јер је термички активирани процес, и јавља се при атермалној трансформацији у случају када се хлађење прекине на некој температури у мартензитном подручју или изнад M_s -тачке. Ако се на температури T_q задржи даље хлађење, тада ће трансформација преосталог аустенита започети на нижој температури која се означава са M_s' , при чему температурни интервал $T_q - M_s'$, представља степен потхлађења Θ , неопходан за настављање трансформације, односно ефекат стабилизације.

Температура прекида хлађења, као и време задржавања, утичу на степен стабилизације аустенита при осталим једнаким условима. Ако је непосредно после прекида хлађења на температури T_q извршено дуже задржавање на температури $T > T_q$, тада степен стабилизације зависи и од температуре T и времена задржавања на овој температури.

Термичка стабилизација аустенита је карактеристика мартензитне трансформације у интерстицијским чврстим растворима; за појаву овог феномена неопходно је да минимални садржај угљеника износи око 0,002% С.

Најједноставнији случај ефекта термичке стабилизације јавља се при каљењу угљеничних и нисколегираних челика чија се M_s -тачка налази изнад, а M_f -тачка испод собне температуре. Како свако задржавање ових челика на собној температури практично доводи до термичке стабилизације аустенита, то се даљим хлађењем челика смањује ефекат мартензитне трансформације.

Термичка стабилизација заосталог аустенита појављује се и у високолегираним челицима у којима се при отпуштању одвија мартензитни преображај заосталог аустенита. У зависности од температуре и времена отпуштања, мења се способност заосталог аустенита према даљој трансформацији, па се јавља стабилизација или дестабилизација аустенита.

С обзиром да на ефекат термичке стабилизације утиче низ фактора као што су хемијски састав челика, температура и време стабилизације и количина мартензита, она представља веома сложени процес, па није изненађујуће што у литератури постоје различита мишљења о кинетици и механизму овог процеса; при томе је сасвим могуће да у различитим температурним интервалима, а поготово у различитим челицима, дејствују различити механизми стабилизације. Савремене хипотезе о механизму термичке стабилизације укључују присуство атома угљеника или азота, без обзира да ли феномен приписују појавама у нетрансформисаној основи — аустениту или у мартензиту. Углавном се све исказане хипотезе могу сврстати у три основне групе.

Прва хипотеза приписује појаву термичке стабилизације релаксацији унутрашњих напрезања у аустенитној основи око мартензитних плочица; смањење или уклањање напрезања повлачи за собом губитак аутокаталитичког ефекта претходно створених мартензитних плочица, услед чега се омета трансформација аустенита на другим хабитусним равнима. Еластична напрезања која су одговорна за појаву мартензита, смањују се услед отпуштања првобитно створеног мартензита¹⁴.

Друга хипотеза узрок термичкој стабилизацији аустенита налази у блокирању међуповршина мартензит/аустенит атомима угљеника¹⁵. При томе је ефекат термичке стабилизације пропорционалан јачини блокирања мартензитно-аустенитне међуповршине или директније, концентрацији атома угљеника на међуповршини.

Трећа хипотеза, која се развила последњих година, сматра да је суштина механизма термичке стабилизације у ствари отврдњавање нетрансформисаног аустенита на начин аналоган деформационом старењу¹⁶⁻¹⁹.

С обзиром да количина мартензита у полазној структури закаљеног челика испољава битан утицај на ефекат стабилизације, односно да овај расте у присуству веће количине мартензита, као и да се иста појава запажа када је аустенит пре каљења пластично деформисан, оправдано је мишљење да се ефекат термичке стабилизације може довести у везу са утицајем деформације која прати образовање мартензита. Заправо, у току стабилизације атоми угљеника блокирају дислокације, које су настале при мартензитној трансформацији и у аустениту протиче процес сличан деформационом старењу. На тај начин повећање степена деформационог старења аустенита са временом држања, доводи до пораста степена термичке стабилизације Θ , а смањење ефекта стабилизације повезује се са престаревањем аустенита и падом границе отпуштања^{17,18}.

Временско-температурна зависност стабилизације аустенита у складу је са овим механизмом али је експериментално утврђена енергија активације много нижа од енергије дифузије атома угљеника у аустениту^{17,20}. Ниже вредности енергије стабилизације у односу на дифузију угљеника у аустениту, послужиле су неким ауторима²⁰ да суштину термичке стабилизације припишу дифузији угљеника у мартензиту.

Будући да кинетика термичке стабилизације аустенита зависи од многобројних фактора, у литератури нема једнозначног мишљења. Но, ипак, бројни експериментални резултати могу да допринесу да се сумирају неке основне карактеристике кинетике овог процеса. Тако у случају када је стабилизација аустенита изведена на температури $T > T_q$, запажено је следеће:

- Стабилизација нетрансформисаног аустенита повећава се са продужењем времена држања; под одређеним условима (састав легуре, температура стабилизације — нпр. легура Fe—27% Ni—0,35% C на температурама стабилизације изнад 50°¹⁵) пораст стабилизације са временом држања запажа се после одређеног инкубационог периода. У зависности од састава челика и услова испитивања, промена степена стабилизације са временом достиже максималну вредност иза које остаје константна^{16,21} или се може приказати кривом са максимумом^{1,15}. Максимална вредност термичке стабилизације и време при коме се ова вредност постиже, опадају са порастом температуре стабилизације^{15,21} или је Θ_{\max} практично идентично за све температуре испитивања¹⁴.
- количина мартензита у полазној структури не утиче на температурно-временску зависност термичке стабилизације. Међутим, са порастом количине мартензита повећава се степен стабилизације^{14,15}.
- У присуству једнаке количине мартензита у структури и истих услова стабилизације (температура, време) ефекат процеса је утолико већи, што је већи садржај угљеника у челику¹⁵.

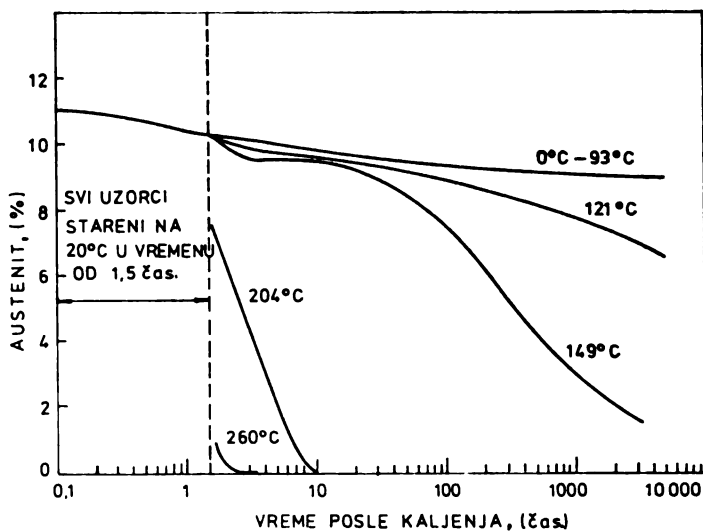
2.2. Разлагање заосталог аустенитија при отпуштању челика

При отпуштању закаљених угљеничних и нисколегираних челика, упоредо са разлагањем мартензита, одвија се и процес разлагања присутног заосталог аустенита. Интензитети ових процеса зависе од температуре отпуш-

тања, што пружа могућност да се приближно одреде температурна подручја у којима се они развијају.

Заостали аустенит се при отпуштању челика може трансформисати у мартензит и беинит зависно од температуре. У оба случаја процес разлагања аустенита прате дужинске промене у смислу дилатације узорка челика. Међутим, проблем није тако једноставан, јер се мартензит, који коегзистира са заосталим аустенитом у структури, истовремено отпушта изазивајући контракцију узорка, па у зависности од интензитета процеса може делимично или потпуно маскирати дилатометријски ефекат разлагања аустенита.

Averbach и Cohen²² проучавајући димензиону постојаност угљеничних алатних челика на собној температури у зависности од времена држања, успели су да мерењем промене дужине при отпуштању узорка, са различитим али познатим количинама заосталог аустенита, раздвоје процесе разлагања мартензита и заосталог аустенита. На тај начин је утврђено да дужинске промене испитиваног челика, при отпуштању на 20°, представљају алгебарску суму: а) контракције проузроковане разлагањем мартензита и б) дилатације проузроковане разлагањем заосталог аустенита у мартензит. При томе се изотермално разлагање аустенита одвија веома брзо за првих 90 мин., а затим тече континуирано малом брзином у времену од неколико месеци. Са порастом температуре отпуштања повећава се брзина разлагања заосталог аустенита и мења механизам процеса — аустенит се трансформише у беинит, слика 1.



Сл. 1. Изотермално разлагање заосталог аустенита угљеничног челика са 1,1%С (закаљен са 780° у води)

Разлагање заосталог аустенита у беинит праћено је великим порастом запремине — дилатације узорка²³⁻²⁷, порастом магнетног засићења^{28,29} опадањем електричног отпора³⁰, променом механичких особина челика^{31,32} итд., што истовремено пружа могућност да се променом ових особина одреди кинетика процеса. Ефекти промене наведених особина зависе од састава и количине заосталог аустенита и утолико су израженији, уколико је већа количина

заосталог аустенита и већи садржај угљеника у њему. При томе температурно подручје разлагања заосталог аустенита у беинит, при отпуштању угљеничних челика, зависи од брзине загревања и количине ове фазе. На бази дилатометријских ефеката²⁴ утврђено је да се са порастом брзине загревања од $5,6^\circ/\text{мин}$. до $42^\circ/\text{мин}$. помера температурни интервал разлагања заосталог аустенита при отпуштању челика са $1,2\% \text{C}$ од $232\text{—}279^\circ$ на $257\text{—}324^\circ$, као последица дифузионог карактера процеса, за чије се одвијање захтева одређено време. У случају веће количине заосталог аустенита, односно већег садржаја угљеника у њему, при отпуштању челика истог састава у току континуираног загревања брзином од $5,6^\circ/\text{мин}$, температура почетка разлагања аустенита помера се ка нижим вредностима, тј. 223° , а температура завршетка трансформације на 294° , као последица нестабилније структуре обзиром на већи садржај угљеника, односно веће количине заосталог аустенита²⁵. Истоветан утицај количине заосталог аустенита на температурни положај другог стадијума отпуштања потврђен је и при дилатометријском испитивању процеса отпуштања челика са $1\% \text{C}$ и $1,5\% \text{Cg}$ и високоугљеничног челика са $1,32\% \text{C}$ у радовима 23 и 27. Према томе, утицај садржаја угљеника на положај температурног интервала разлагања заосталог аустенита не треба посматрати одвојено од количине овог микроконституента, јер при каљењу, под условом потпуне растворљивости карбида, заостају утолико веће количине заосталог аустенита, што је већи садржај угљеника у полазном аустениту.

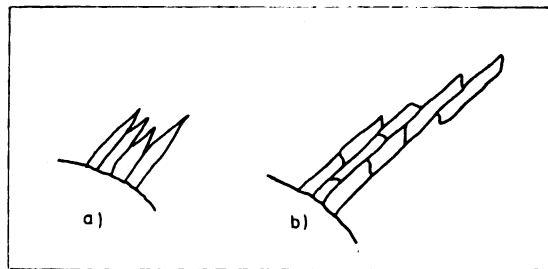
Показано је да осетљивост методе испитивања, односно врста методе, такође има утицај на положај температурног интервала разлагања аустенита; међутим, без обзира на извесна неслагања, ипак се може закључити да се подручје интензивног разлагања аустенита угљеничних челика налази између 200 и 300° .

У овом температурном подручју заостали аустенит се трансформише у доњи беинит, чија је морфологија веома слична отпуштеном високоугљеничном мартензиту. Резултати испитивања, који се наводе у литератури нису показали разлику у структури доњег беинита који је настао трансформацијом потглађеног аустенита или разлагањем заосталог аустенита при отпуштању челика, па се при разматрању ових трансформација могу прихватити истоветни механизми процеса; међутим, кинетика разлагања заосталог аустенита показује извесне специфичности, као што ће се видети касније.

Структура доњег беинита састоје се од феритних плочица у којима су смештени карбиди у облику штапића; карбиди су мање или више међусобно паралелни и са правцем пружања феритне плочнице заклапају угао између 55 и 65° . Електронским микроскопом је нађено да су феритне плочице доњег беинита састављена од неколико суб-плочица које су одвојене малоугловним границама и садрже велику густину дислокација²⁶. Карбид железа у доњем беиниту је ϵ -карбид или цементит или смеша ових карбида; врста карбида која егзистира зависи од температуре и састава челика. На нижим температурама и при кратким временима држања у угљеничним и нисколегираним челицима издваја се ϵ -карбид који са продужењем времена уступа место цементиту; на вишим температурама брже долази до трансформације ϵ -карбида у цементит, тако да нпр. у горњем беиниту егзистира само цементитни облик железног карбида. На тај начин трансформација карбида показује да ниско-температурни беинит, у зависности од температурно-временских услова трансформације, пролази кроз стања која одговарају првом и трећем стадијуму отпуштања мартензита.

Феритна фаза у беиниту представља пресићени чврсти раствор угљеника у α -железу. С обзиром на присуство ϵ -карбида у доњем беиниту, очекивало се да он, по аналогiji са отпуштеним мартензитом, коегзистира са пресићеним феритом са садржајем од $\sim 0,25\%$ угљеника. Испитивања учињена у том правцу^{34,35} показала су да ферит беинита садржи мање угљеника, приближно $0,10\% \text{ C}$, и да је просторно-центриране кубне структуре, што значи да беинит и отпуштени мартензит немају исте основе, односно да кубна решетка ферита беинита није настала из тетрагоналне кристалне решетке издвајањем угљеника, као што је случај при отпуштању мартензита. Исказано је такође мишљење да нижи садржај угљеника у нискотемпературном беиниту може да буде последица евентуалног обогаћавања околног аустенита у току раста индивидуалних плочица беинита³⁴. Међутим, овај процес је релативно малог ефекта при образовању доњег беинита.

Механизам стварања беинита из метастабилног аустенита предмет је дебате читавог низа протеклих година. Ако се при овоме узме у обзир да беинитна трансформација носи елементе трансформације која је контролисана дифузијом (стварање клица и даљи раст) и мартензитне трансформације, као и да се још увек извесне секвенце процеса не могу експериментално доказати, могу се разумети различита тумачења механизма и кинетике ове трансформације. Чини се да су мишљења усаглашена да прва етапа образовања беинита укључује образовање пресићеног ферита на мартензитни начин. Брзина при којој се карбид издваја из пресићеног ферита у суштини је одговорна за настајање структуре горњег или доњег беинита. Издвајање ϵ -карбида из доњег беинита одвија се веома брзо, тако да спречава обогаћивање околног аустенита угљеником; на супрот овоме, релативно успорено издвајање цементита у горњем температурном подручју стварања беинита, омогућава премештање угљеника у аустенит, при чему се он нагомилава између феритних плочица. На тај начин цементит се издваја из подручја аустенита која су обогаћена угљеником и смешта се паралелно са правцем пружања феритних плочица. При томе, дифузиони модел раста беинита базира на концепту да елементарни раст јединице напредује континуираном брзином која одговара брзини померања угљеника у околни аустенит, сл. 2а. Међутим, истакнут је и алтернативни механизам раста, тзв. дисконтинуирани раст беинитних плочица^{33,36}. Како се ферит беинита састоји из суб-плочица, претпоставља се да свака суб-плочица напредује у аустенит својим врхом, сл. 2б. При томе се „дебљање“ плочице доњег беинита одвија додатном нуклеацијом суб-плочица које све расту у истом правцу.

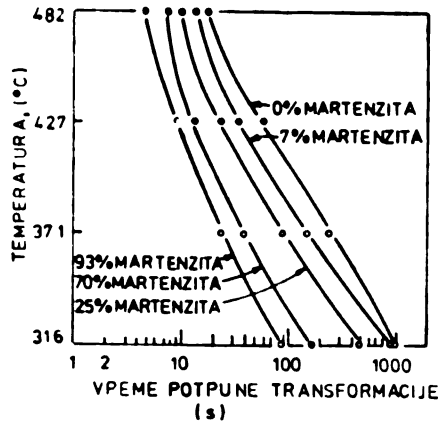


Сл. 2. Модели раста беинита

Постојање велике и равномерне густине карбида унутар беинитних плочица такође иде у прилог овом механизму раста, јер до појаве оваквог

распореда карбида у беиниту може једино доћи када се индивидуални степени раста одвијају таквим брзинама које не омогућавају претходну дифузију угљеника ка аустениту.

С обзиром на присуство мартензита и унутрашњих напрезања у структури закаљених угљеничних и нисколегираних челика, кинетика разлагања заосталог аустенита у беинит разликује се од кинетике трансформације потхлађеног аустенита у беинит на истој температури. Време потпуног завршетка беинитне трансформације заосталог аустенита зависи од количине мартензита присутног у полазној структури, слика 3⁷.



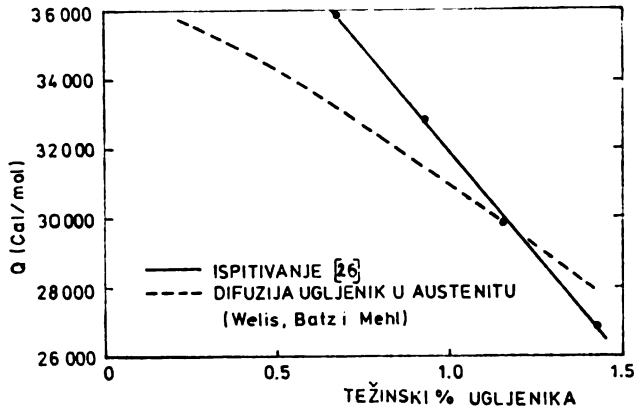
Сл. 3. Утицај количине мартензита у структури закаљеног угљеничног челика са $0,95^\circ\text{C}$ на температуру и време завршетка разлагања заосталог аустенита

Крива означена са 0% мартензита представља део изотермалног дијаграма разлагања потхлађеног аустенита, док су остале криве добијене после хлађења до различитих температура испод M_s -тачке са температуре каљења, чиме су остварене различите количине мартензита и аустенита. Са порастом количине мартензита, на свим температурама трансформације време потпуног разлагања заосталог аустенита помера се ка краћим временима; при томе температура трансформације делује у истом смислу као и количина присутног мартензита. Liebmann³¹ је такође при изотермалном отпуштању челика са 1°C и $1,5^\circ\text{C}$ на 160, 200 и 240° после каљења са различитих температура, при чему је задржано 8, 12 и 20° заосталог аустенита, утврдио да се време завршетка разлагања помера ка дужим временима са порастом количине заосталог аустенита, а да почетак разлагања заосталог аустенита не зависи од количине овог микроконституента у полазној структури. Овакав ток трансформације заосталог аустенита при отпуштању последица је не само утицаја количине заосталог аустенита (механичка стабилизација) као у претходном примеру, већ и хомогеније расподеле угљеника и хрома у аустениту, из чега резултирају различити услови дифузије при отпуштању.

Насупрот овоме, при испитивању утицаја претходног нискотемпературног отпуштања ($100\text{--}180^\circ$) закаљеног високоугљеничног челика на кинетику трансформације заосталог аустенита у температурном подручју од $200\text{--}300^\circ$, нису запажени ефекти термичке стабилизације у односу на беинитну трансформацију овог микроконституента, по аналогији на његов мартензитни преображај у току дубоког хлађења челика²⁷. Узимајући у обзир да се у току нискотемпературног отпуштања развијају процеси који би довели до термичке

стабилизације аустенита, претпоставља се да се при поновном загревању на вишој температури, услед веће термичке активности атома угљеника, ефекти поништавају. На тај начин, процес разлагања заосталог аустенита у присуству отпуштеног мартензита одвија се као и у случају стандардног отпуштања, тј. у току отпуштања челика непосредно после каљења.

Што се тиче активационе енергије процеса разлагања заосталог аустенита при отпуштању угљеничних челика, може се рећи да у погледу њене вредности има у литератури извесног неслагања.



Сл. 4. Промена активационе енергије другог стадијума отпуштања челика у зависности од садржаја угљеника

Полазећи од чињенице да прираштај дужине узорка показује напредовање процеса разлагања аустенита при отпуштању челика, Roberts, Averbach и Cohen²⁶ међу првима су, учртавајући логаритамску вредност времена за одговарајући износ трансформације у зависности од реципрочне вредности температуре отпуштања у °К, одредили активационе енергије другог стадијума отпуштања угљеничних челика са 0,68, 0,93, 1,16 и 1,43% С и показали да енергија активације процеса опада са порастом садржаја угљеника у челику, сл. 4. С обзиром да постоји веома слична тенденција промене активационе енергије другог стадијума отпуштања угљеничних челика са повећањем садржаја угљеника у челику и брзине дифузије угљеника у аустениту, аутори су закључили да је процес разлагања заосталог аустенита контролисан брзином дифузије атома угљеника у аустениту. Енергија активације процеса разлагања заосталог аустенита, које су за челике приближно истог састава одређене на бази других механичких и физичких особина, не одговарају у свим случајевима постављеној зависности. Тако је Fischer³² на бази пораста границе еластичности при отпуштању угљеничног челика са 1,1% С одредио активациону енергију разлагања заосталог аустенита од 128 kJ/mol, која одговара резултатима наведеним на сл. 4, док је Krisement^{4,32} за сличан челик, на бази калориметријских мерења, одредио већу вредност за енергију активације, тј. 163 kJ/mol. Даље, у раду 27 израчуната вредност енергије активације процеса отпуштања угљеничног челика са 1,32% С, у температурном подручју разлагања заосталог аустенита, износи 84 kJ/mol, што одговара дифузији угљеника у фериту. Постоји мишљење³² да је за разлике у енергији

активације трансформације заосталог аустенита одговорно стање аустенита после каљења: активациона енергија процеса разлагања заосталог аустенита једног аустенитног, манганског челика смањује се са 159 на 126 kJ/mol ако је челик пре отпуштања изложен деформацији од 20%. Није искључено, према томе, да поред садржаја угљеника и количина аустенита, односно стање напрезања у заосталом аустениту, има одређени утицај на способност дифузије угљеника. Проблем постаје још сложенији ако се узме у обзир да у температурном интервалу разлагања аустенита при отпуштању угљеничних и нисколегираних челика, тече истовремено и процес разлагања мартензита.

ИЗВОД

У раду су изложени фактори који утичу на појаву и количину заосталог аустенита у структури закаљених угљеничних и нисколегираних челика. Истакао је проблем термичке стабилизације заосталог аустенита при дубоком хлађењу челика. Изложени су механизам и кинетика процеса разлагања заосталог аустенита при отпуштању одабраних челика.

SUMMARY

RETAINED AUSTENITE IN STEELS

NADA M. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade

A review of factors that cause the presence and the amount of retained austenite in the structure of the quenched plain-carbon and low-alloy steels is presented. The problem of thermal stabilization of retained austenite during a subzero treatment of steels is emphasized. The mechanism and kinetics of the process of retained austenite decomposition during the tempering of chosen steels is also reviewed.

(Received 5 December 1978)

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Новиков, „Теорија термической обработки металлов“, Металлургия, Москва 1974
2. J. Burke, „The Kinetics of Phase Transformations in Metals“, Pergamon Press, Oxford 1965
3. Л. И. Лысак, Б. И. Николин, „Физические основы термической обработки стали“, Техника, Киев 1975
4. С. Э. Бокштейн, „Строение и свойства металлических сплавов“, Металлургия, Москва 1971
5. W. Laux, *Wiss. Z. Techn. Hochsh. Karl-Marx-Stadt*, **11**, 33, (1969)
6. P. Appendino, *Met. Ital.*, 983 (1968)
7. M. Cohen, *Trans. Am. Soc. Metals*, **41**, 35 (1949)
8. D. P. Koistinen, R. E. Marburger, *Acta Met.*, **7**, 59 (1959)
9. K. H. Blomeier, *Wiss. Z. Techn. Hochsch. O. Guericke, Magdeburg*, **15**, 175 (1971)
10. A. A. Sastri, D. R. F. West, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **203**, 138 (1965)
11. A. Constant, G. Murry, *Härterei Techn. Mitt.*, **26**, 356 (1971)

12. S. J. Donachie, G. S. Ansell, *Met. Trans.*, **6A**, 1863 (1975)
13. G. S. Ansell, A. Argott, *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 1080 (1963)
14. С. Г. Гловер, Т. Б. Смит, „Фазовые превращения в стали“, Металлургиздат, Москва 1961
15. K. R. Kinsman, J. C. Shyne, *Acta Met.*, **15**, 1527 (1967)
16. P. Tewari, S. G. Glover, *Trans. Indian Inst. Metals*, **50** (1969)
17. М. Е. Блантер, Б. Г. Серебренникова, *Металловед. и терм. обработка метал.*, № 5, 7 (1972)
18. Б. Г. Серебренникова, М. Е. Блантер, *Ibid.*, № 2, 7 (1972)
19. W. Laux, *Wiss. Z. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt*, **11**, 539 (1969)
20. W. S. Owen, A. Gilbert, *J. Iron Steel Inst. (London)*, **195**, 142 (1960)
21. B. Edmondson, *Acta Met.*, **5**, 208 (1957)
22. B. L. Averbach, M. Cohen, *Trans. Am. Soc. Metals*, **41**, 1024 (1949)
23. Н. Видојевић, Н. Нововић-Симовић, *Заштитна мајер*. 96 (1971)
24. Н. Видојевић, Н. Нововић-Симовић, *Гласник Хем. друштва Београд*, **34**, 377 (1969)
25. Н. Видојевић, Н. Нововић-Симовић *Ibid.*, **33**, 377 (1968)
26. C. S. Roberts, B. L. Averbach, M. Cohen, *Trans. Am. Soc. Metals*, **45**, 576 (1953)
27. Н. Нововић-Симовић, *Докторска дисертација*, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1977
28. M. Menster, *Trans. Am. Soc. Metals*, **51**, 517 (1959)
29. Г. П. Назаренко, *Металловед. и терм. обработка метал.*, № 5, 28 (1959)
30. Y. Ohmori, S. Sugisawa, *Trans. Japan Inst. Metals*, **12**, 170 (1971)
31. G. Liebmann, *Neue Hütte*, **14**, 202 (1969)
32. P. Fischer, *Arch. Eisenhüttenw.*, **31**, 617 (1960)
33. J. D. Verhoeven, „*Fundamentals of Physical Metallurgy*“, New York, London 1975
34. S. J. Matas, R. F. Hehemann: *Trans. Met. Soc. AIME*, **221**, 179 (1961)
35. F. E. Werner, B. L. Averbach, M. Cohen: *J. Metals*, 1484 (1956)
36. J. M. Oblak, R. F. Hehemann, *Transform. Hardenability Steels Symp.*, 15 (1967).

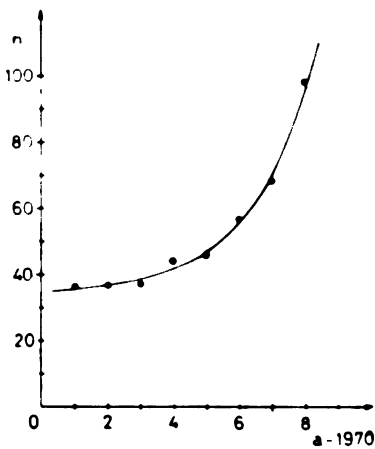
Белешка уредника

О ЈЕДНОЈ ЕКСТРАПОЛАЦИЈИ И ОБИМУ ГЛАСНИКА

Гласник је већ зашао у своје „зрелије“ године, иако да ускоро слави свој 49. рођендан. У своме веку је имао свакојаких згода и незгода, али оно што му се сада дешава — још није доживео. Поглед на приложени дијаграм што добро илустрира. Приказан је број радова годишње, n , у функцији године a . Ток криве је заиста неочекиван и очигледно има експоненцијални шок. Применом методе најмањих квадрата добија се следећа једначина

$$n \approx 34,0 - \exp[0,533(a - 1970)].$$

Екстраполација по овој формули за 1980. годину даје $n=214$, што и није иако стварно. Ипак, екстраполација, нарочито удаљених, треба се чувати. За годину 2000. нпр. добиће се $n = 7\ 687\ 217$. (Библиотекари, чувајте се!).



Дијаграм броја радова годишње у Гласнику у периоду 1971 — 1978. Пуна линија одговара једначини у тексту

Шалу на страву, и пројектовани пораст за идуће две године ишко је остварљив. Из једносавног разлога што за издавање тог обима нема финансијских могућности. Да бисмо избегли непријатну ситуацију да објављивање радова почне да касни из именутих (веома реалних) разлога, у име Редакције и своје, апелујем на ауторе да буду концизнији, и што знајно. Сложихте се са мном, верујем, да су стварно рејки радови код којих се оно што је заиста дојринос, не би могло рећи и на 3 до 5 куцаних страница. Такође би требало избегавати приказивање радова у виду стрија (са много слика) јер што знајно дојриноси обиму.

У очекивању краћих чланака, ваш

Сл. Рибникар

P.S. У приказивању криве пораста броја радова, морам признати да нисам био до краја иштен. Све оно што је приказано у ствари јесте иако али је грешка у приказивању криве за годишња исход 1970. Године 1969. нпр. број радова је био 47 и крива сигурно не би могла имати овакав експоненцијални шок.

САДРЖАЈ КЊИГЕ 43

НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

<i>A. N. Grizo and F. A. Poposka</i> : Copper Leaching from Chalcopyrite Ore in Presence of Oxidizing Agents	47
<i>A. N. Grizo, F. A. Poposka and C. B. Kusmanoska</i> : Copper Leaching from Chalcopyrite Ore. II. Influence of Acid Concentration and Particle Size Distribution	59
<i>B. A. Kamberi, M. B. Čelap and T. J. Janjić</i> : Investigation of the Reactions of Hexanitrocobaltate(III) with Amino Acids. XI. Reaction with Substituted α -Aminocarboxylic Acids	149
<i>F. A. Poposka and A. N. Grizo</i> : Copper Leaching from Chalcopyrite Ore. III. Kinetic Equation for Chalcopyrite Leaching	167
<i>T. J. Janjić and E. B. Milosavljević</i> : Dilution Effect in Two-Phase Buffer Systems	553
<i>С. Н. Маринковић</i> : Нови угљенични материјали (Преглед)	795
<i>Б. Р. Стојковић</i> : „Једнодимензионални“ материјали (Преглед)	775

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

<i>О. С. Вишоровић и Д. Д. Полеји</i> : Потенциометријско одређивање олова помоћу калијум-дихромата уз калъућу олово-амалгамску электроду	161
<i>Р. Игов и В. Вајганд</i> : Одређивање ултрамикрoколичина Fe(III) каталитичком оксидацијом 4-амино-N,N-диетиланилин-сулфата	233
<i>Р. П. Игов и В. Ј. Вајганд</i> : Кинетичко одређивање ултрамикро-количина Cu(II) каталитичком оксидацијом 1-амино-2-нафтол-4-сулфокиселине водоникпероксидом	321

ОРГАНСКА ХЕМИЈА

<i>M. A. Pergal and K. M. Popov-Pergal</i> : Chemistry of 2,4-Dioxothiazolidine. VII. Reaction of 2,4-Dioxothiazolidine with Anhydrides of Some Dicarboxylic Acids	9
<i>M. A. Pergal and K. M. Popov-Pergal</i> : Chemistry of 2,4-Dioxothiazolidine. VIII. Synthesis of N-Acyl Derivatives of 2,4-Dioxothiazolidine	13
<i>M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Dokić-Mazinjanin, D. Marinković and S. Konstantinović</i> : The Formation of Cyclic Ethers from Olefinic Alcohols. IV. The Oxidative Cyclization of 4-Penten-1-ol by Means of Tetravalent Lead Compounds	69
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, J. Janković and J. Milovanović</i> : The Reductive Cleavage of the Oxirane Ring by Lithium Aluminium Hydride in Some Cyclic and Acyclic Epoxides	83
<i>M. Stefanović and B. Šolaja</i> : Oxidations with Diisobutyl Hydride	97
<i>Lj. Lorenc, M. Dabović, N. Vuletić and M. Lj. Mihailović</i> : Synthesis of <i>p</i> -Nitrobenzoate Esters of (Z)- and (E)-3 β -Acetoxy-5,10-seco-1(10)-cholesten-5 β -ol	185
<i>M. Lj. Mihailović, G. Milošević, A. Milovanović and Ž. Čeković</i> : Vicinal Methyl Shift From Carbon to Carbon in the Lead Tetraacetate Oxidation of Some Acyclic Alcohols	361
<i>M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, M. M. Mihailović and J. Milovanović</i> : Stereoselectivity in the Reaction of endo-5-Norbornene-2-Carboxaldehyde with Some Alkylmagnesium Halides	369
<i>M. Hramosavljević-Jakovljević, J. Miljković-Stojanović, V. Džaja-Erceg and R. Dimitrijević</i> : The Isomerism of Monosaccharide Oximes. I. Formation and Isolation of Isomeric D-Glucose Oximes	487
<i>M. Lačan and M. Vukićević</i> : Mass Spectral Study of Tetraketones of the 3,4-Diaroyl-2,5-Hexanedione Type	493
<i>M. Lačan, M. Vukićević, N. Bartula and D. Tišlarić</i> : Structure of Tetraketones of the 3,5-Diaroyl-2,6-Heptanedione Type	499

<i>S. Milosavljević, R. Petrović and D. Jeremić</i> : ^1H NMR Spectra of <i>cis</i> - and <i>trans</i> -2-Ethyl-Hydroxymethyl-1,3-Dioxolanes in the Presence of tris (Dipivalomethanato) Europium(III)	507
<i>S. P. Smiljanski and Lj. D. Majdanac</i> : Behaviour of Glucuronoxylan in Alkaline and Acid — Alkaline Processes	585
<i>Lj. Lorenc, Z. Maksimović, R. Božinov, V. Pavlović, I. Juranić and M. Lj. Mihailović</i> : Syntheses of Some 3β -Acetoxy-5-Hydroxy-Steroids Containing Different Substituents at Position 17	645

ОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

<i>Р. Б. Појковић и К. И. Николић</i> : Поларографско одређивање тиетилперазин-дималеата	241
<i>Р. Б. Појковић и К. И. Николић</i> : Кондуктометријско одређивање соли берберина	443
<i>Б. Д. Вучуровић и М. С. Јовановић</i> : Кулометријска титрација органских киселина у неводеним растворима уз биамперометријску индукцију завршне тачке. Појединачно одређивање киселина	621
<i>Р. Б. Појковић и К. И. Николић</i> : Апсорпциони UV-спектри тиетилперазин-дималеата	711
<i>С. В. Милосављевић, М. С. Јовановић и М. Сак-Боснар</i> : Директо потенциометријско одређивање садржаја алдехидних група у целулозним влакнима	733

ФИЗИЧКА ОРГАНСКА ХЕМИЈА

<i>I. M. Gutman</i> : Some Properties of the Topological Resonance Energy	191
<i>I. M. Gutman</i> : Relations Between Bond Orders	379
<i>И. М. Гуџман</i> : Топологија и стабилност конјугованих угљоводоника. Зависност укупне π -електронске енергије од молекулске топологије (Преглед)	761
<i>С. Никеџић</i> : Конзистентно полје сила (CFF) — Принципи и могућности (Преглед)	741

БИОХЕМИЈА

<i>Š. Đarmati, M. Bastić, J. Jovanović, M. J. Gašić, M. Spiteller and D. M. Piatak</i> : 7-Oxosterols From Marine and Plant Sources	567
<i>М. Šaban, Š. Đarmati, D. M. Piatak and M. J. Gašić</i> : A Chemical Study of Adriatic Sea Corals. II.	573
<i>V. H. Vandel, M. D. Janić, M. Milosavljević, V. Đermanović and A. S. Gelineo</i> : Immobilization of Glucoamylase. I. Entrapment of Enzyme in the Polyacrylamide Gel	579

МАКРОМОЛЕКУЛИ

<i>Б. С. Пекић, Љ. С. Илић и С. М. Јовановић</i> : Разлагање декстрана до олигомера у растворима хлороводоничне киселине	17
<i>С. Д. Радосављевић, М. Д. Рабреновић, В. Ј. Рекалић и М. Е. Тенц-Појковић</i> : Деполимеризација дисулфидних полимера добијених десулфурацијом тетрасулфидних полимера синтетизованих из бис(2-хлоретил)-етра, односно 1,2-дихлорпропана и натријум-тетрасулфида	105
<i>М. С. Јаћковић и М. В. Сребрић</i> : О поликондензацији епихлорхидрина и бисфенола А	513

ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

<i>Đ. M. Pethović, M. S. Pavlović and A. V. Kobaš</i> : Dipole Moments of Some Dialkyl Ketones	31
<i>S. I. Macura, D. B. Karaulić and D. R. Vučelić</i> : Determination of Ion Exchange Degree in Zeolites by Pulsed ^{23}Na Nuclear Magnetic Resonance	37
<i>D. S. Veselinović, D. A. Marković and D. M. Jovanović</i> : Reactions of Hydroxybenzenes in Sulphuric Acid	225
<i>B. S. Milenković</i> : Entropy as a Measure of Precision of Laboratory Analytical Methods and Technological Processes	289
<i>П. Савић и Д. В. Трифуновић</i> : Поведење материјалов при високих давлениях	457
<i>V. Bogdanović, Z. Krnić, B. Đorđević and A. Tasić</i> : Calculation of Phase Composition for Reacting Mixtures of Ethylene-Polyethylene at High Pressures	551

<i>S. M. Ristić, J. M. Baranac, D. Č. Spiridonović and R. P. Milinković</i> : Les formes de cristallisation de la phase solide du perchlorate de flavylium et ses singularités . . .	693
<i>U. B. Mioč and S. V. Ribnikar</i> : Carbamates of the Lower Aliphatic Amines in Aprotic Solvents. II. Conductance, Polarization, Dipole Moments and NMR Spectra . . .	725
<i>Д. А. Марковић</i> : Јонизација слабих база у јаким киселинама (Преглед)	843

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

<i>K. I. Popov, M. D. Anđelić and D. N. Keča</i> : Effect of Pulsating Overpotential in Zinc Electrodeposition on Morphology of Deposited Zinc (Note)	67
<i>D. M. Dražić and S. K. Zečević</i> : On the Mechanism of Zinc Dissolution in Acid Solutions	141
<i>M. V. Šušić and S. V. Mentus</i> : Electrochemical Properties of the AlBr ₃ — Ethylbenzene — H ₂ O System	411
<i>M. C. Маринковић, Т. С. Геранућ и С. В. Менић</i> : Електрична проводљивост кобалт (II)-М-хексацијаноферата(II) (M Co, K, NH или Cs)	295
<i>M. V. Šušić, N. A. Petranović and D. M. Mimić</i> : Electrochemical Behaviour of Solid Ionic Conductors Based on Zeolites	419
<i>M. G. Pješčić and D. M. Mimić-Gvozdić</i> : Kinetics of Pb(II) Reduction at a Mercury Electrode	429
<i>Д. Н. Ђурковић, С. Ђ. Ђорђевић и Н. Х. Берубах</i> : Електролитичка рафинација сребра	435
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Кинетика електрохемијског таложења и растварања литијума у растворима литијум-перхлората у пропилен-карбонату	591
<i>Б. Д. Вучуровић и М. С. Јовановић</i> : Ефекат поларизације бизмутовог пара електрода на облик бидамперометријских титрационих кривих	629
<i>M. D. Maksimović, N. S. Blagojević and K. I. Popov</i> : Metal Deposition on Vertical Stationary Solid Electrodes at Natural Convection	657
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Кинетика растварања и таложења литијума на металним електродама у растворима литијум-перхлората у пропилен-карбонату	665
<i>О. Ж. Павловић и М. В. Војновић</i> : Електрохемијско таложење и растварање литијума у растворима литијум-бромида у пропилен-карбонату	675
<i>М. И. Чекеревац, П. Д. Дорословићки и М. В. Војновић</i> : Електрохемијске особине олова у киселим растворима перхлората	683
<i>Д. С. Веселиновић</i> : Јон-селективне електроде (Преглед)	817

ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХЕМИЈА

<i>N. D. Filiposka and H. B. Bell</i> : Experimental Technique for Thermodynamic Measurements in Liquid Slags Containing FeO and ZnO	353
<i>K. F. Zmbov and M. M. Miletić</i> : Determination of Dissociation Energies of Gaseous TeO and TeO ₂ Molecules by Mass Spectrometric Knudsen-Cell Method	521
<i>D. M. Petković</i> : Thermodynamics of Extraction of Nitric Acid with Tri- <i>n</i> -Butyl Phosphate	529

СПЕКТРОСКОПИЈА

<i>D. Jeremić, I. Gutman, R. Petrović and S. Milosavljević</i> : ¹ H NMR Spectra of <i>cis</i> - and <i>trans</i> -5-Hydroxy-2-Ethyl-1,3-Dioxanes	1
<i>П. Ђ. Бурић, К. Н. Николић и А. Ђ. Алексић</i> : Механизам ексцитације комплексних једињења мангана (II) са кватернерним амонијумовим солима	25
<i>Š. S. Mijanić, V. Lj. Mijanović and S. V. Ribnikar</i> : Structure of Infrared ν_2 Bands of HDS and HTS	133
<i>B. V. Pavlović and T. S. Mihaljidi</i> : Influence of the External Magnetic Field on the Axial Distribution of the Arc Plasma Parameters	301
<i>B. V. Pavlović and D. V. Petrović</i> : Cooling of the Peripheral Arc Plasma Zones and the Radiation Density Distributions in the Arc	309
<i>С. Р. Рајух, Н. М. Ђосовић и М. Д. Дмићровић</i> : Утицај начина припремања узорака на репродуктивност спектрохемијске методе анализе трагова у магнезијум-оксиду	315
<i>С. М. Ристић, Ј. М. Баранац, Н. С. Вукелић и Д. Ч. Спиридоновић</i> : Фотохемијско и спектрохемијско проучавање трансформационих реакција моделског једињења флавилијумске хромофоре	401
<i>U. B. Mioč and S. V. Ribnikar</i> : Carbamates of the Lower Aliphatic Amines in Aprotic Solvents. I. Vibrational Spectra	603

- J. C. Dobrosavljević and V. G. Anđonijević*: Спектрохемијска анализа античке бронзе 613
V. G. Anđonijević and M. D. Marinković: Application of the Stabilized Arc in Spectrochemical Determination of Phosphorus 717

ХЕМИЈА КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА

- Д. М. Јовановић*: Спектрофотометријско одређивање стехиометријских односа у комплексима феногтазијских деривата са паладијум(II)хлоридом у растворима хлороводоничне киселине 247
D. S. Veselinović and D. Malešev: Spectrophotometric Investigation of Fe(III)-Hydroxybenzene Complex in Acid Medium 545

ПОВРШИНСКА ХЕМИЈА И КОЛОИДИ

- D. B. Karaulić, N. O. Juranić, S. I. Macura and D. R. Vučelić*: Cyclohexane Mobility in a 13X Zeolite Cage Examined by Use of PMR Spectroscopy 43
S. K. Milonjić, A. Lj. Ruvrač and M. V. Šušić: Adsorption of Hydrogen and Hydroxide Ions at the Natural Magnetite — Aqueous Electrolyte Interface 207
С. К. Кончар-Бурђевић и А. Чолић: Нов феномен преноса масе при капањању на чврсте површине и могућност његове примене 329
М. Мишровић, С. Цвијовић, Ж. Грабавчић и Ф. Здански: Примена адсорпционе методе на испитивање струјног поља димензионог фонтанског поља 337
С. Цвијовић и М. Мишровић: Утицај оптичких особина порозне површине на тачност адсорпционе методе 345
В. К. Аднадевић и Д. Р. Вучелић: Use of Sorption of Polar Molecules and the B.E.T. Theory for Determination of Specific Surface Areas of Microporous Sorbents 385
N. O. Juranić, D. B. Karaulić, S. I. Macura and D. R. Vučelić: ^1H and ^{13}C NMR Study of Sorbed Methanol in a System Methanol — 13X Zeolite 537

КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА

- С. Н. Рашајски, М. И. Сокић и Ј. Т. Балог*: Одређивање константе брзине реакције термичком методом на средњој температури неизотермног процеса 115
D. Jovanović, P. S. Putanov, R. M. Herak and M. Čurić: Phase Changes During Hydrogen Reduction of Catalysts for Carbon Monoxide Conversion. II. Low Temperature Zinc-Copper-Aluminium Catalysts 127
M. R. Jovanović and O. V. Selaković: Hydrodesulphurization Catalysts. The Effect of Thermal Treatment on Phase Changes of Catalyst Supports 217
Ж. Д. Живковић и Б. Добовишек: Кинетика и механизам процеса термичког разлагања базног карбоната магнезијума 393
Л. А. Миховиловић и С. Р. Вельковић: Кинетички аспекти растварања Al_2O_3 у киселинама (Белешка) 449
N. Jovanović und Ž. Jovanović: Veränderungen der Porenstruktur von Katalysatoren für Tierfemperaturkonvertierung von Kohlenmonoxid 703

РАДИЈАЦИОНА ХЕМИЈА И ФОТОХЕМИЈА

- М. Т. Ненадовић и О. И. Мићић*: Free Radical Reactions of Aliphatic Esters 281

ПРИРОДНА РАДИОАКТИВНОСТ

- N. D. Drndarski*: Short-term (Annual) Fluctuations of Atmospheric ^{14}C Concentrations 199
N. D. Drndarski: Radiocarbon Date and Reproducibility of Counting (Note) 641

ЗАШТИТА ЧОВЕКОВЕ СРЕДИНЕ

- N. D. Drndarski*: Treatment of Waste Water of Electroplating Industry and Reduction of Hexavalent Chromium (Note) 359
N. D. Drndarski: Radiocarbon as a Tracer of Urban Pollution 635

МЕТАЛИКА

- М. Р. Грујић и Ђ. В. Дробњак* : Le Chatelier-ов ефекат у легури AlZn 10 177
Н. М. Нововил-Симовил : Заостали аустенит у структури челика (Преглед) 867

ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

- Ј. Б. Савковић-Сивановић, Д. М. Симовил и Г. Д. Пойовић* : Математички модел
 оптималних услова раздвајања мултикомпонентних смеша дестилацијом 211

ИНДЕКС АУТОРА

Аднађевић Б. К. 385
 Алексић А. Ђ. 25
 Андрејевић В. 83, 369
 Анђевић М. Д. 67
 Антонијевић В. Г. 613, 717

Балог Ј. Т. 115
 Баранац Ј. М. 401, 693
 Барула Н. 499
 Бастић М. 567
 Бел Х. Б. 353
 Берибак Н. Х. 435
 Благојевић Н. С. 657
 Богдановић В. 561
 Божинов Р. 645
 Бурић И. Ђ. 25

Вајганд В. 233, 321
 Ванђел В. Х. 579
 Вељковић С. Р. 449
 Веселиновић Д. С. 225, 545, 817
 Виторовић О. С. 161
 Војновић М. В. 591, 665, 675, 683
 Вукелић Н. С. 401
 Вукићевић М. 493, 499
 Вулетић Н. 185
 Вучелић Д. Р. 37, 43, 385, 537
 Вучуровић Б. Д. 621, 629

Гашић М. Ј. 567, 573
 Грбанчић Ж. 337
 Гризо А. Н. 47, 59, 167
 Грујичић М. Р. 177
 Гутман И. М. 1, 191, 379, 761

Дабовић М. 185
 Димитријевић Р. 487
 Дмитровић М. Д. 315
 Добовишек Б. 393
 Добросављевић Ј. С. 613
 Добрословачки И. Д. 683
 Дражић Д. М. 141
 Дридарски Н. Д. 199, 359, 635, 641
 Дробњак Ђ. В. 177

Бармати III. 567, 573
 Белинео А. С. 579

Бермановић В. Т. 579
 Ђокић-Мазинђанин С. 69
 Ђорђевић Б. 561
 Ђорђевић С. Ђ. 435
 Ђурковић Д. Н. 435

Живковић Ж. Д. 393

Здански Ф. 337
 Зечевић С. К. 141
 Змбов К. Ф. 521

Игов Р. II. 233, 321
 Илић Љ. С. 17

Јанић М. Д. 579
 Јанковић Ј. 83
 Јањић Т. Ј. 149, 553
 Јаховић М. С. 513
 Јеремић Д. 1, 507
 Јовановић Д. М. 225, 247
 Јовановић Ж. Д. 127, 703
 Јовановић Ј. 567
 Јовановић М. Р. 217
 Јовановић М. С. 621, 629, 733
 Јовановић Н. 703
 Јовановић С. М. 17
 Јурањић И. 645
 Јурањић Н. О. 43, 537

Камбери Б. А. 149
 Караулић Д. Б. 37, 43, 537
 Кеча Д. Н. 67
 Кобаши А. В. 31
 Константиновић С. 69
 Кончар-Ђурђевић С. К. 329
 Крнић З. 561
 Кузманоска Ц. Б. 59

Лаћан М. 493, 499
 Лоренц Љ. 185, 645

Мајданац Љ. Д. 585
 Максимовић З. 645
 Максимовић М. Д. 657

- Малешев Д. 545
 Маринковић Д. 69
 Маринковић М. Д. 717
 Маринковић М. С. 295
 Маринковић С. Н. 795
 Марковић Д. А. 225, 843
 Мацура С. И. 37, 43, 537
 Ментус С. В. 295, 411
 Мијовић В. Љ. 133
 Миленковић Б. С. 289
 Милетић М. М. 521
 Милинковић Р. П. 693
 Миловановић А. 361
 Миловановић Ј. 83, 369
 Миловић С. К. 207
 Милосављевић Е. Б. 553
 Милосављевић М. И. 579
 Милосављевић С. В. 1, 507, 733
 Милошевић Г. 361
 Миљанић Ш. С. 133
 Миљковић-Стојановић Ј. 487
 Милић Д. М. 419, 429
 Миоч У. Б. 603, 725
 Митровић М. 337, 345
 Мићић О. И. 281
 Михаилиди Т. А. 301
 Михаиловић М. Љ. 69, 83, 185, 361, 369,
 645
 Михаиловић М. М. 369
 Миховиловић Ј. А. 449
- Ненадовић М. Т. 281
 Никетић С. 741
 Николић К. И. 25, 241, 443, 711
 Нововић-Симовић Н. М. 867
- Павловић Б. В. 301, 309
 Павловић В. 645
 Павловић М. С. 31
 Павловић О. Ж. 591, 665, 675
 Пекић Б. С. 17
 Пергал М. А. 9, 13
 Петковић Ђ. М. 31, 529
 Петрановић Н. А. 419
 Петровић Д. В. 309
 Петровић Р. 1, 507
 Пиатак Д. М. 567, 573
 Пјешчић М. Г. 429
 Полети Д. Д. 161
 Попов К. И. 67, 657
 Попов-Пергал К. М. 9, 13
 Поповић Г. Д. 211
 Поповић Р. Б. 241, 443, 711
 Попоска Ф. А. 47, 59, 167
 Путанов П. С. 127
- Рабреновић М. Д. 105
 Радосављевић С. Д. 105
 Рајић С. Р. 315
 Рашајски С. Н. 115
 Рекалић В. Ј. 105
 Рибникар С. В. 133, 603, 725
 Ристић С. М. 401, 693
 Руварац А. Љ. 207
- Савић П. 457
 Савковић-Стевановић Ј. Б. 211
 Сак-Боснар М. 733
 Селаковић О. В. 217
 Симоновић Д. М. 211
 Смиљански С. П. 585
 Сокић М. И. 115
 Спиридоновић Д. Ч. 401, 693
 Сребрић М. В. 513
 Станковић Ј. 69
 Стефановић М. 97
 Стојаковић Ђ. М. 775
- Тасић А. 561
 Тенц-Поповић М. Е. 105
 Тишларић Д. 499
 Трифуновић Д. В. 457
- Ђелап М. Б. 149
 Ђеранић Т. С. 295
 Ђосовић Н. М. 315
- Филипоска Н. Ј. 353
- Херак Р. М. 127
 Хранисављевић-Јаковљевић М. 487
- Цвијовић С. 337, 345
- Чекеревац М. И. 683
 Чековић Ж. 69, 361
 Чолић А. 329
 Чурић М. 127
- Џаја-Ерцег В. 487
- Шабан М. 573
 Шолаја Б. 97
 Шпителер М. 567
 Шушић М. В. 207, 411, 419

Le Bulletin de la Société chimique Beograd est l'organe de la Société chimique de Serbie et en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée des Universités de Belgrade, Novi Sad et Kragujevac et de l'Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Belgrade

Le **Bulletin de la Société chimique Beograd** publie des travaux relevant de la chimie théorique et appliquée en anglais, français, allemand, russe et serbo-croate. Les auteurs sont priés de bien vouloir envoyer leurs manuscrits à l'adresse suivante: Prof. Slobodan V. Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, p. pr. 550, 11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 50,00 \$ U. S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga“, B. p. 36, 11001 Belgrade, Yougoslavie

The **Bulletin de la Société chimique Beograd** publishes monthly articles from the field of theoretical and applied chemistry in English, French, German, Russian and Serbo-Croatian. The authors are requested to submit two copies of manuscripts to the address: Prof. Slobodan Ribnikar, Institut za fizičku hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 50.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga“, P. O. Box 36, 11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемиског друштва Београд“ публикует ежемесячно статьи из области теоретической и прикладной химии на английском, немецком, русском, сербско-хорватском и французском языках. Рукописи статей просим направлять по следующему адресу: Проф. Сlobодан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Студентски трг 16, 11000 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 50 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Югословенска книга“, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, 11001 Beograd

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, D. DEJIĆ, A. DBSPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, V. MIĆOVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, LJ. LORENC, U. MIĆOĆ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠEĆPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VBLIČKOVIĆ

Editeur: Société chimique de Serbie, 4, rue Carnegie, B. p. 462, YU-11001 Belgrade

САДРЖАЈ

<i>С. Р. Никетић</i> : Конзистентно поље сила (CFF) — Принципи и могућности (Преглед)	741
<i>И. Гујман</i> : Топологија и стабилност конјугованих угљоводоника. Зависност укупне π -електронске енергије од молекулске топологије (Преглед)	761
<i>Б. Стојаковић</i> : „Једнодимензионални“ материјали (Преглед)	775
<i>С. Н. Маринковић</i> : Нови угљенични материјали (Преглед)	795
<i>Д. С. Веселиновић</i> : Јон-селективне електроде (Преглед)	817
<i>Д. А. Марковић</i> : Јонизација слабих база у јаким киселинама (Преглед)	843
<i>Н. М. Нововић-Симовић</i> : Заостали аустенит у структури челика (Преглед)	867
Белешка Уредника	883
Садржај Књиге 43	885
Индекс аутора	891

CONTENTS*

<i>S. R. Niketić</i> : The Consistent Force Field — Principles and Potentialities (Review)	741
<i>I. Gutman</i> : Topology and Stability of Conjugated Hydrocarbons. Dependence of Total π -Electron Energy on Molecular Topology (Review)	761
<i>D. R. Stojaković</i> : One-Dimensional Materials (Review)	775
<i>S. N. Marinković</i> : Modern Carbon Materials (Review)	795
<i>D. S. Veselinović</i> : Ion-Selective Electrodes (Review)	817
<i>D. A. Marković</i> : Ionization of Weak Bases in Strong Acids (Review)	843
<i>N. M. Novović-Simović</i> : Retained Austenite in Steels (Review)	867

* All papers in Serbo-Croatian