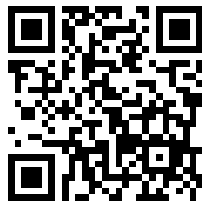

This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

GoogleTM books

<http://books.google.com>



GHDBAX 47 (1-2) C1-C194 (1-2)
YU-ISSN 0017-09

7
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BELGRADE
DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 1-2 NO

PHYSICAL SCIENCE

JUN 25 1982

LIBRARY



БЕОГРАД
1982

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део професорског састава часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузета и установе цена износи 800,00 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

Редактори ове свеске: Т. АСТ и П. ШКУНДРИЋ

Технички уредник: СТЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ЛЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, В. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ,
Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНЦ, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, ЈБ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЋЕЛАП и В. ШЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11 001 Београд

II ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ
О ХЕМИЈИ И ТЕХНОЛОГИЈИ ВЛАКАНА И
ТЕКСТИЛА

И

XXIV САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

★

SECOND YUGOSLAV SYMPOSIUM
ON CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
FIBRES AND TEXTILE

and

24th ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

January 18—20, 1982, Belgrade

НА
ТЕХНОЛОШКОМ-МЕТАЛУРШКОМ ФАКУЛТЕТУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
18—20. јануара 1982.

2/5/20

**II ЈУГОСЛОВЕНСКИ СИМПОЗИЈУМ
О ХЕМИЈИ И ТЕХНОЛОГИЈИ ВЛАКАНА И ТЕКСТИЛА**

ИЗВОДИ САОПШТЕЊА

СЕКЦИЈА А. ХЕМИЈА И ТЕХНОЛОГИЈА ВЛАКАНА

А-1. ИНЖЕЊЕРСТВО ВЛАКАНА — РАЗВОЈНЕ ТЕНДЕНЦИЈЕ

Bela von Falkai

Bayer AG, Dormagen

У уводном делу рада дата је дефиниција појма инжењерства влакна. Указује се да овај вид инжењерства, који представља синтезу физике полимера и процесне технике, и познавање примене влакана са елементима производње текстила омогућава истовремено рационализацију производње влакана и добијање влакана потребних карактеристика. Осим тога, разматрају се правци развоја појединих врста хемијских влакана и кроз експерименталне податке коментаришу постигнути резултати и могућа очекивања.

А-2. ВРЕДНОВАЊЕ КВАЛИТЕТА ДОМАЋИХ ВУНА НА ОСНОВУ ПОНАШАЊА ПРИ ПРАЊУ И ЧЕШЉАЊУ

М. Јовановић, Ж. Јовановић, С. Живковић и С. Стојковић

Вунарски институт „Вунал“, Лесковац и „Лескопек“ Лесковац

У првом делу рада излажу се резултати испитивања понашања домаће вуне класе Ia, Ib и IIa при индустријском прању и утицај услова прања на квалитет опране вуне. У другом делу рада приказани су резултати испитивања услова влачења и чешљања и њиховог утицаја на квалитет чешљане траке. Установљено је да домаћа вуна захтева специфичне услове прања, влачења и чешљања.

А-3. ИСПИТИВАЊЕ МОГУЋНОСТИ СУПСТИТУЦИЈЕ НЕКИХ ИНОСТРАНИХ ВУНА СА ДОМАЋИМ СА ПОДРУЧЈА СР МАКЕДОНИЈЕ

М. Бакаловска и К. Љупчева

Технолошки факултет, Скопје

Испитиване су вуне прве и друге класе са подручја СР Македоније и неке иностране вуне са сличним карактеристикама. При томе су одређивани неки најкарактеристичнији физички и хемијски параметри. Резултати које смо добили потврђују нашу претпоставку за могућу супституцију.

А-4. ПРИЛОГ ТЕОРИЈИ АЛФА-БЕТА ТРАНСФОРМАЦИЈЕ У ВУНЕНОМ ВЛАКНУ

Д. Јакшић

ВТОЗД Текстилна технологија, Љубљана

Промене на рендгенограму вуненог влакна које настају у процесу растезања тумаче се као прелаз алфа облика кератина у бета-облик. Међутим, ова теорија не може објаснити механизам прелаза примарних агрегата (пролифибрила) у наборане плоче из којих је образован бета-кератин. Предлаже се другачије тумачење промена на рендгенограму вуненог влакна у процесу растезања. Претпоставља се да је бета-облик већ присутан у натињеном вуненом влакну и, у процесу растезања повећан је степен оријентације, што има за последицу повећање интензитета екваторијалне рефлексije на 0,465 nm која је карактеристична за бета-облик. Осим тога, могуће је да се део бета-кератина у процесу растезања образује из матрикса. Ова претпоставка није у супротности са резултатима мерење степена кристаличности по два различита метода. Једна је базирана на екваторијалној рефлексiji на 0,98 nm која је заједничка за алфа бета-облик; док је друга базирана на 0,465 nm која је карактеристична за бета-облик и на меридионалној рефлексiji на 0,514 nm која је карактеристична за алфа-облик кератина. Обе методе дају практично једнак степен кристаличности.

А-5. ПРИМЕНА СИЛАЗНЕ ПАПИРНЕ ХРОМАТОГРАФИЈЕ ЗА КОНТРОЛУ КВАЛИТЕТА ВУНЕ

Љ. Младеновић, С. Лајшић и Д. Миљковић

Вунарски институт „Вунил“, Лесковац и Природно-математички факултет у Београду и Новом Саду

Испитиване су рунске неоштећене и табачке неоштећене и оштећене вуне домаћег порекла једнодимензионалном силазном папирном хроматографијом. Квалитативна и квантитативна анализа хидролизата вуне указала је на могућност примене ове методе за контролу квалитета и степена оштећења вуне. Показано је да постоји добра повезаност између финоће влакана, као уобичајеног показатеља квалитета вуне, и садржаја појединих аминокиселина. Промене у садржају аминокиселина могу да послуже као мера степена оштећења вуне изазваног дејством појединих агенаса.

А-6. ИСПИТИВАЊЕ ДЕФОРМАЦИЈЕ ВУНЕ И УТИЦАЈА САДРЖАЈА КОРТЕКСА НА КОВРЦАВОСТ ВУНЕНИХ ВЛАКАНА

Ј. Голужа

СОУР — УТИ, Сарајево

Испитивана је еластичност на истезање и притисак код вунених влакана увозног и домаћег порекла која имају приближно исту финоћу влакана. Исто

тако вршена су испитивања садржаја орто и пара — кореткса, те међућеличне супстанције у попречном пресеку влакана. На основу извршених испитивања дошло се до закључка да увозне вуне у односу на домаће вуне имају битне разлике у структури, те је и било за очекивати боље физичко-механичке особине влакана.

A-7. ПРИМЕНА ПЛАНИРАНИХ ЕКСПЕРИМЕНАТА И АНАЛИЗЕ ВАРИЈАНСЕ ЗА ПОВЕЋАЊЕ РЕПРОДУКТИВНОСТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИХ ИСТРАЖИВАЊА

Б. Ђукић

„Вискоза“, Лозница

Планирани експерименти све више налазе примену у експерименталним истраживањима. Основни метод који се при томе користи за тестирање значајности ефеката одабраних фактора и њихових интеракција је *F*-тест. Осетљивост ове методе, поред осталог, зависи од тачности мерења одзивне величине система, тј. од грешке експеримента. Показано је како се, применом планираних експеримената у којима улогу фактора добијају највероватнији извори грешке експеримента, може утврдити структура ове грешке. Показано је такође како се, коришћењем добијених резултата, може одабрати таква структура стварних експеримената у којима се постиже значајно смањење укупне грешке експеримента и повећава укупна ефикасност експерименталног рада. Овај поступак, који је коришћен за истраживање процеса формирања вискозног корда типа Super 2, тачније за повећање тачности мерења чврстоће при кидању као одзивне функције система, може се широко примењивати у истраживачкој пракси.

A-8. ИСПИТИВАЊЕ ЕФИКАСНОСТИ НЕКИХ НОВИХ КАТАЛИЗАТОРА У ПРОЦЕСУ САЗРЕВАЊА АЛКАЛИЦЕЛУЛОЗЕ

В. Ђорђевић и А. Пожлеп

„Вискоза“, Лозница

Реферишу се резултати испитивања ефикасности неких нових, до сада непримењиваних једињења, за убрзање процеса молекулске деградације целулозе у вискозном поступку за производњу регенерисаних целулозних влакана. Испитане су величине дејства хидроксиламинхлорхидрата, хидразина, хидразинсулфата, *p*-нитрофенилхидразина, фенилдиазонијумсулфата и α , α' -азо-бис-изобутиронитрила, у подручју концентрација од 0,1 до 10% на садржај целулозе у алкалицелулози, у процесу сазревања алкалицелулозе при константној температури. Утврђен је ток сазревања алкалицелулозе без присуства и у присуству одређених количина свих испитиваних једињења, у току 24 h, и конструисане су одговарајуће криве процеса сазревања алкалицелулозе. Констатовано је да алкалицелулоза сазрева најбрже у присуству хидроксиламинхлорхидрата, хидразина и хидразинсулфата, нешто спорије у присуству *p*-нитрофенилхидразина, а да фенилдиазонијумсулфат и α , α' -азо-бис-изобутиронитрил

не показују каталитичко дејство у процесу деполимеризације целулозе. Из добијених резултата извучен је закључак да примена ових нових катализатора има у поређењу са применом соли кобалта или мангана, а с обзиром на специфичан ток процеса сазревања алаклицелулозе, одређене практичне предности.

A-9. ИСТРАЖИВАЊЕ ПОСТУПКА ПРОИЗВОДЊЕ ВЛАКНА ВИСОКЕ ЈАЧИНЕ ИЗ КРАТКОВЛАКНАСТЕ БУКОВЕ ЦЕЛУЛОЗЕ

С. Морача и Ј. Татић

„Инцел“, Бања Лука

У раду су дати резултати истраживања поступка производње цел-влакна високе јачине из кратковлакнасте букове целулозе са садржајем α -целулозе 90—92%, са посебним освртом на услове испредања. Утврђено је да вишестепено истезање, ако је проведено под одређеним условима и односима резултира значајним повећањем јачине. Дати су компаративни резултати физичко-текстилних карактеристика влакна добивеног уз употребу неколико модификатора.

A-10. УТИЦАЈ ВРСТЕ МОДИФИКАТОРА НА ПРОЦЕС ФОРМИРАЊА И ОСОБИНЕ ВИСКОЗНОГ КОРДА

Б. Ђукић

„Вискоза“, Лозница

Познато је да се у процесу производње вискозних влакана побољшаних физичко-механичких особина користе специјална средства која се додају вискози и/или купатилу за формирање. Ова средства имају заједнички назив модификатори. Њихова примена је, на пример, обавезна при производњи влакна високог мокрого модула и вискозног корда итпа Супер. Показано је да промена модификатора у процесу производње вискозног корда типа Супер захтева читав низ прилагођавања других параметара процеса. Потврђен је велики утицај врсте модификатора на стабилност процеса формирања и физичко-механичке особине корда, посебно па чврстоћу при кидању.

A-11. СМАЊЕЊЕ УТРОШКА ЕНЕРГИЈЕ КОД РЕГЕНЕРАЦИЈЕ ЛУЖИНЕ КОД ПРОИЗВОДЊЕ ВИСКОЗЕ

С. Прибићевић, З. Унгер, М. Суљкановић и Л. Баконовић

Технолошки факултет, Нови Сад, Институт Содасо, Тузла, Технолошки факултет, Тузла и Солана, Улцињ

Регенерација лугова који циркулишу, врши се испаравањем, издвајањем сулфата и догревањем. У оквиру исте технологије, дат је предлог термокомпресионе регенерације, која обухвата све наведене фазе. Утрошак енергије је око двоструко мањи од поступака који се данас сматрају добрим. Процес је развијен у сарадњи са фирмом LURGI.

A-12. РАЗВОЈ МЕТОДЕ ЗА ВРЕДНОВАЊЕ ЗАПАЉИВОСТИ ПРЕДИВА

Д. Јоцић, Р. Јовановић и П. Шкундрић

Технолошко-металушки факултет, Београд

У раду се пошло од соновних показатеља запаљивости: времена прихватања пламена сагоревања, жарења, сагореле површине и одговарајуће брзине сагоревања (који се одређују по тзв. вертикалном тесту) и кисеоничног индекса. Обе ове методе су до сада примењиване само на дводимензионалним узорцима. Како је у току производње влакана неопходно имати разрађен метод који омогућава праћење ефикасности обраде у влакну без потребе за производњом већих количина материјала и без прераде влакана у готове производе, приступљено је развоју једне такве методе. Развијена је метода која омогућава мерење горе наведених показатеља запаљивости на предиву. Метода је проверена на великом броју узорака и показан је да се кисеонички индекс и остали показатељи запаљивости могу мерити на узорку у облику нити односно кратког влакна, који је обликован у епрувету уз постигнуту добру тачност мерења.

A-13. ВИСКОЗНО ВЛАКНО СМАЊЕНЕ ЗАПАЉИВОСТИ

Р. Станковић

„Вискоза-развој“, Београд

Испитано је средство за смањење запаљивости вискозног влакна Sando-flam 5060. Показало се да овај успоривач паљења у облику дисперзије додат вискози пре предња у знатној мери смањује запаљивост влакна. Тај ефекат је постојан при прању. Одређена је оптимална количина адитива и његов утицај на механичке особине влакана, белину и боју. Дато је поређење између Sando-flam-а 5060 и течних успоривача паљења на бази TDBPP, испитиваних у нашем ранијем раду. Дат је кратак преглед развоја и садашњег стања у овој области.

A-14. МОГУЋНОСТ ПРОИЗВОДЊЕ ПОЛИПРОПИЛЕНСКИХ ВЛАКАНА СМАЊЕНЕ ЗАПАЉИВОСТИ

Р. Јовановић, С. Буквић, П. Шкундрић, М. Миланков и П. Шкрбић

Технолошко-металушки факултет, Београд и ИТЕС Лола Рибар, Оџаци

Истраживане су могућности и услови производње ПП влакана смањене запаљивости додатком разних врста адитива техником опудривања. Поступак за индустријско добијање ПП влакана смањене запаљивости је развијен у логонима ИТЕС Лола Рибар, Оџаци. Добијено влакно се по физико-механичким и технолошким карактеристикама није значајније разликовало од немодификованог ПП влакна. Кисеонични индекс добијеног влакна је већи од 26,5.

A-15. ИСПИТИВАЊЕ ПОСТОЈАНОСТИ ОБРАДЕ ПОЛИПРОПИЛЕН-СКИХ ВЛАКАНА ПРОТИВ ЗАПАЉИВОСТИ

С. Буквић, Р. Јовановић и П. Шкундрић

*ВП 1089-3 Београд, Технолошко-металуршки факултет, Београд и ИТЕС
Лола Рибар, Оџаци*

Ефекти заштите текстилног материјала од запаљивости, добијени обрадом текстила, могу бити непостојани, полупостојани или постојани што зависи од начина примене адитива против запаљивости као и од врсте адитива. У овом раду испитивана је промена кисеоничног индекса ОI (Limiting Oxygen Index — LOI) пре и после хемијског чишћења, прања и вештачког старења код полипропиленског влакна смањење запаљивости, произведеног од Индустрије текстила и синтетика „ИТЕС — Лола Рибар“, Оџаци. Достигнути ниво заштите против запаљивости је врло постојан (промене мање од 0,7%) и при вишекратном прању и хемијском чишћењу као и при дуготрајном вештачком старењу.

A-16. ПРОУЧАВАЊЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКАТА САГОРЕВАЊА ТЕКСТИЛНИХ ВЛАКАНА

**О. Стојановић, Р. Јовановић, Н. Кобиларов, С. Малетић, П. Шкундрић
и Ђ. Косановић**

Технолошко-металуршки факултет, Београд

При термичкој разградњи текстилних влакана појављују се различити продукти, а у зависности од самих влакана, као и од услова разградње. Токсичност продуката разградње текстилних влакана, у највећој мери зависи од присуства HCN, HCl, CO, NH₃, H₂S, SO₂, азотних оксида итд. што у великом броју случајева зависи од врсте и количине присутних додатака. У овом раду је освојена метода за одређивање садржаја гасовитих продуката сагоревања влакана, и извршена анализа на већем броју различитих врста влакана. Посебно и детаљно су извршена истраживања токсичности продуката сагоревања полипропиленских влакана смањене запаљивости.

A-17. БОЈЕЊЕ ПОЛИЕСТЕРСКИХ ВЛАКАНА У МАСИ

Д. Туркаљ и К. Шпанић

Технолошки факултет, Загреб и Инцел-Полиестер, Бања Лука

У раду се разматрају поступци бојења у маси: „кондензациони“ поступак, „инјекциони“ поступак, поступак „сухог“ бојења. Слиједи преглед неких својстава боја, која оне морају посједовати, да би се по одређеном поступку са што већим успјехом примјениле за бојење у маси. На крају су наведене предности и недостаци поступка бојења у маси у односу на постојеће поступке.

A-18. ОЛИГОМЕРИ У ДОМАЋИМ PES ВЛАКНИМА

Р. Чунко и Д. Рафаели

Институт за текстил и одјећу, Технолошки факултет, Загреб

Нискомолекуларни хомолози полиестера — олигомери, премда присутни у релативно малим количинама (1,5—2%), често узрокују тешкоће у преради ових влакана, па су стога предмет бројних истраживања, посебно у радовима новијег датума. Све већом производњом домаћих PES влакана, појавила се потреба да се тај проблем истражи и на домаћим влакнима. Примјеном метода гравиметријске и UV-спектроскопске анализе, које су разрађене у нашем лабораторију, одређене су количине укупних и површинских олигомера у PES влакнима Маклен и Белира. Испитана је миграција олигомера из унутрашњости влакана на његову површину за вријеме процеса хидротермичке обраде. Утврђено је да су количине укупних и површинских олигомера у испитиваним узорцима домаћих влакана (Белира и Маклен) у границама количина као у влакнима познатих свјетских произвођача (Диолен и Тревира). Међутим, праћење миграције олигомера из унутрашњости влакна на површину показало је на испитиваним узорцима да постоје индиције о различитим и израженијим миграцијским процесима у домаћим PES влакнима.

A-19. ИСПИТИВАЊЕ ОРИЈЕНТАЦИЈЕ У PETF ФИЛАМЕНТУ МЕТОДОМ ИЦ СПЕКТРОСКОПИЈЕ

Д. Суботић, М. Ристић и З. Грујић

„Инцел“-Полиесџер, Бања Лука

Повећање степена оријентације у полиетилен-терефталатном (PETF) филamentу праћено је повећањем екстинкције одговарајућих ИЦ пикова. Помоћу ИЦ спектроскопије и на основу резултата ранијих радова тражена је веза између конформације и кристаличности. Такођер је тражена зависност између степена истезања и степена оријентације PETF филамента „Белира“.

A-20. КОРЕЛАЦИЈА ИЗМЕЂУ ФИНОЋЕ ПОЈЕДИНАЧНИХ НИТИ И КАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИЕСТЕРСКОГ ФИЛАМЕНТА

Ј. Бастијанчић

„Инцел“-Полиесџер, Бања Лука

У раду су испитана физичко — текстилна својства филамента са различитим финоћама појединачних нити, приређених истовјетним условима испредања и истезања. Серија различите финоће појединачних нити приређена је промјеном финоће филамента и промјеном броја отвора на дизни за испредање. Основни циљ рада је припрема филамента различите финоће појединачних нити са одговарајућим физичко-текстилним карактеристикама, кориштењем испитаних овисности неистегнутог и истегнутог поли (етилентерефталатног) филамента.

A-21. ПРЕУРЕЂЕЊЕ МАШИНЕ ЗА ТЕКСТУРИРАЊЕ СА МАГНЕТНИМ ВРЕТЕНИМА НА ФРИКЦИОНО ТЕКСТУРИРАЊЕ

М. Ристић, М. Татић и Љ. Пувачић

„Инцел“-Полиесџер, Бања Лука

Развој технологије брзог предења полиестерских филамената омогућио је повећање брзине предења са 1200 на 3000 до 4000 m/min. Брзине текстурирања биле су ограничене максимално могућим бројем обртаја вретена од 800.000 obr/min. Примјена фрикционих агрегата омогућила је овдје повећање брзина текстурирања 3 до 4 пута. Постојеће машине за текстурирање могуће је преуредити на фрикционо текстурирање без великог улагања при чему се брзине текстурирања повећавају за двоструко. Овдје је описано једно такво преуређење са машине SCRAGG SDS 2.

A-22. ОДРЕЂИВАЊЕ ОПТИМАЛНИХ УСЛОВА ИЗВЛАЧЕЊА СТАКЛЕНИХ ВЛАКАНА

Р. Алексић и М. Јанчић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Утицај процесних променљивих на извлачење стаклених влакана равномерног пречника зависи од методе извлачења. У овом раду коришћен је метод извлачења из штапа, а у циљу ефикасности експеримената коришћена је математичко-статистичка обрада резултата. Ротабилним планом другог реда добијен је математички модел, преко кога су каноничном анализом добијени оптимални услови извлачења влакана.

A-23. УТИЦАЈ СТЕПЕНА ИСТЕЗАЊА НА СВОЈСТВА И СТРУКТУРУ ТЕКСТУИРАНОГ ПОЛИАМИДА 6

Р. С. Јовановић и А. В. Лучић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Истежање је фаза, која обезбеђује стварање филамента одређених структурних и физичко-механичких својстава. Промене су праћене на полиамиду 6 истезани са 3 различита степена истежања и текстуираним процесом лажног упредања. Утицај степена истежања праћен је преко промене физико-механичких својстава, неравномерности, волуминозности, еластичности, сорпције боје, средње оријентисаности и степена кристалности. Степен кристалности и оријентисаност кристалних подручја одређени су рендгенском методом широког угла. Просечна оријентисаност приказана је преко двојног преламања.

A-24. ПРОМЕНА САДРЖАЈА КРАЈЊИХ ГРУПА ПРИ ПРОИЗВОДЊИ И ПЕРЕРАДИ ПОЛИАМИДНИХ ВЛАКАНА

Р. Јовановић и Д. Јовановић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Садржај крајњих карбоксилних и аминок-група у полиамидним влакнима одређен је начином добијања и технологијом прераде, тако да је код различитих врста влакана различит. Уз то, процесима накнадне полимеризације и деструкције долази до промене садржаја ових група током појединих фаза прераде, којима су полиамидна влакна изложена. Стога познавање садржаја ових група, које су одговорне за хемијско реаговање полиамида, као и њихове промене током појединих фаза процеса, може да пружи значајне информације и о самим процесима, као и о својствима којима влакна располажу. За одређивање садржаја крајњих група коришћена је метода кондуктометријске титрације, која се показала најпогоднијом за ове сврхе. Садржај крајњих група испитиван је на различитим врстама полиамидних влакана и полимера током процеса сушења.

A-25. УТИЦАЈ ВРЕМЕНА СУШЕЊА ПОЛИКАПРОЛАКТАМА НА РАВНОМЕРНОСТ ОБОЈЕНЕ ПЛЕТЕНИНЕ

Н. Х. Коро, Ј. В. Здравковић, М. П. Поповић, Б. М. Ђорић и М. Ј. Тодоровић

„Принтекс“, Призрен, Образовни центар текстилне и кожарске струке, Београд и Индустрија синтетичких текстилних влакана, Призрен

Испитивања су вршена на плетенинама типа шармес, сатен и велур израђених од филамента произведеног од поликапролактама. Плетенине су бојене киселим бојама у три нијансе и праћени утицаји различитих параметара као што су време сушења поликапролактама и концентрација боје, температура и време бојења. Показало се да наведени параметри имају утицаја на равномерност обојења нарочито на плетенини типа велур.

A-26. УТИЦАЈ ВРЕМЕНА СУШЕЊА ПОЛИКАПРОЛАКТАМА И ПАРАМЕТАРА ПЛЕТЕЊА НА КВАЛИТЕТ ПЛЕТЕНИНЕ

Н. Х. Коро, З. Ф. Пасуљи, М. Ј. Ракић и М. Ј. Тодоровић

„Принтекс“, Призрен, Образовни центар текстилне и кожарске струке, Београд и Индустрија синтетичких влакана, Призрен

Испитивани су утицаји параметара плетења на плетенинама типа шармес, сатен и велур израђених од филамента, произведеног од поликапролактама различитог времена сушења на квалитет плетенине. Плетенина је произведена са различитом брзином плетења и затегнутошћу основе. Показало се да наведени параметри имају утицаја на квалитет плетенине. Истовремено је констатисан интезитет и равномерност обојених и испитиваних плетенина.

A-27. ПОЛИАМИДНА ВЛАКНА У ИНДУСТРИЈИ ТЕПИХА

Б. Чулаховић

РО Ткаона ћилима, Илица, Сарајево

У раду се разматра употреба полиамидних влакана (МА) у односу на друга синтетичка влакна у производњу тепиха и текстилних подних облога. Посебна пажња је посвећена карактеристикама модификованих полиамидних влакана (диференцијално обојиви и антистатички типови) као и влакна смањене способности прљања. Кроз експерименталне резултате дискутује се обрада тепиха против прљања и запаљивости. Такође се наводе резултати утицаја конструкције подних облога на њихову запаљивост.

A-28. УТИЦАЈ НЕКИХ АЛИФАТСКИХ АЛКОХОЛА НА ОСОБИНЕ АКРИЛНОГ ВЛАКНА МАЛОН

Б. Манговска и Ћ. Петров

Технолошки факултет, Скопје

Малон влакно обрађивано је воденим растворима метанола, етилен-гликола, глицерина и бутан-диола одређених концентрација на различитим температурама са модулом купатила 1:15. Стандардним методама одређиване су механичке особине, бојивост и термичка стабилност обрађеног влакна. Верује се да код обраде долази до престројавања у аморфним подручјима у влакну при чему процеси завршавају на нивоу надмолекуларних трансформација или у деловима који повезују поједине елементе структуре. Нађено је да се механичке особине битно не мењају док поједини алкохоли знатно утичу на бојивост и термичку стабилност.

A-29. МАКРОКИНЕТИКА ТЕРМИЧКЕ ДЕСТРУКЦИЈЕ ПАН ВЛАКНА

Д. Спасеска, З. Петровић и М. Бакаловска

Институт ОХИС-а у Скопљу, Технолошки факултет, Нови Сад и Технолошки факултет у Скопљу

Употребом различитих мерних техника термичке анализе, извршена је макрокинетичка анализа процеса термичке деструкције ПАН влакана. ПАН влакно са дефинисаном „биографијом“ термички је третирано у температурном интервалу од 25—400°, при чему су идентифицирани класични кинетички параметри процеса деструкције и дата математичка релација процеса термичке деструкције ПАН влакна.

А-30. ПРОУЧАВАЊЕ ПРОМЕНА У ВЛАКНИМА У ПРОЦЕСИМА КАРБОНИЗОВАЊА

П. Шкундрић, Р. Јовановић, Ш. Ушћумлић и Д. Николић

Технолошко-металушки факултет, Београд

У процесима добијања угљеничних влакана издвајају се стадијуми оксидативне и термичке деградације полазног полимера и реакције карбонизовања. Промене у појединим стадијумима су праћене помоћу scanning електронске микроскопије, елементарне и термогравиметријске анализе. Термохемијска интерпретација и математичке релације, термичке деградације полазног полимера и његовог карбонизовања дате су на примерима полиакрилонитрилних и целулозних влакана.

А-31. ПРОУЧАВАЊЕ МОГУЋИХ ХЕМИЈСКО-ТЕХНОЛОШКИХ РЕШЕЊА ЗА РЕГЕНЕРАЦИЈУ, ПРЕЧИШЋАВАЊЕ, УКЛАЊАЊЕ И УНИШТАВАЊЕ ТЕХНОЛОШКО ОТПАДНИХ МАТЕРИЈАЛА У ПРОИЗВОДЊИ PES ВЛАКАНА

П. Шкундрић, Р. Јовановић, О. Стојановић и Ђ. Косановић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Анализиране су могућности решења проблема регенерације, уклањања или уништавања чврстих и течних отпадних материјала који се појављују у производњи полиестарских влакана. Показано је да је регенерација и коришћење отпадних материјала оптимално решење и са аспекта очувања отпадних материјала и са аспекта очувања сировинске базе и енергије и очувања животне средине. Међутим, са аспекта економске оправданости појединих решења излаз треба тражити кроз стварање организованих институција које ће заједно са заинтересованим радним организацијама радити на проблему искоришћења технолошко-отпадних материјала у производњи синтетичких влакана.

СЕКЦИЈА В. МЕХАНИЧКА ПРЕРАДА ВЛАКАНА

В-1. ПРЕДИОНИЧКА ИСТРАЖИВАЊА УПРЕДАЊА ВУНЕНИХ РЕГЕНЕРАТА У ГРЕБЕНАНЕ ВУНЕНЕ ПРЕЂЕ

М. Бонцел

Технолошки факултет, Загреб

Вунене секундарне сировине су дефиниране према њиховом техничком саставу и према њиховој технолошкој обради. Према тим критеријумима су те сировине подељене у четири основне групе — Шоди, Тиберт, Мунго и Алпака. Помоћу штапел дијаграма и прелачко-технолошких захтјева који су мјеродавни за конструкцију гребенаних вунених пређа одређен је постотак оних влакана која су чврсто упредена у конструкцију тих пређа.

В-2. УТИЦАЈ ПРОЦЕСА ПАРЕЊА И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИЈЕ НА ПРОМЕНУ НЕКИХ ОСОБИНА ВУНЕНЕ ПРЕЂЕ

С. Шуњка

Виша техничка школа, Београд

Стална тенденција свих предионичара је да се добије пређа оптималних квалитетних особина. Остварење тог циља је пре свега условљено комплексним познавањем утицаја различитих параметара на влакна као основне изграђивачке јединице пређе и њихове трансформације у пређу. У раду је испитиван утицај фазе парења, као једног од параметара, на промену неких особина вунене пређе: појаву усукавања, промену садржаја влаге, промену напона и издужења и др.

В-3. ТЕХНОЛОГИЈА РОТОРСКОГ ПРЕДЕЊА ХЕМИЈСКИХ ВЛАКАНА

М. Николић

ВТО текстилна технологија, Љубљана

Анализирана је технологија и тешкоће, на које nailазимо код роторског предења хемијских влакана. Осим тога разматране су и могућности њиховог отклањања.

В-4. ПОВРШИНСКА АБРАЗИЈА ПАМУЧНЕ ТКАНИНЕ ИЗДРАЂЕНЕ ОД ОЕ ПРЕЂЕ

С. Милосављевић, С. Лукић и Т. Тадић

Технолошко-металушки факултет, Београд и Виша техничка школа — текстилни одсек, Београд

Памучна тканина израђена од ОЕ (open end) пређе у платно прешлетају изложена је хабању различитог интензитета на „Табер“ апарату за хабање. Физичко-механичка и микроскопска проучавања узорака изабраних после одређене фазе прераде указала су на смањење њихове абразионе отпорности са прогресивном хемијском обрадом. Такође је утврђен утицај типа абразионе површине и типа абразионог напрезања.

В-5. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ МЕХАНИЧКЕ ДЕГРАДАЦИЈЕ У ЗАВИСНОСТИ ОД ФИНОЋЕ И НАПРЕЗАЊА ОСНОВЕ

М. Д. Николић, Р. Љубојевић и М. Милојковић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Утицај параметара процеса формирања тканина на ефикасност процеса и квалитет готовог производа, игра битну улогу у ткачкој производњи. Да би се сагледао тај утицај, и извршила оптимизација у односу на неизбежне силе затезања, које у току рада разбоја доводе до смањења јачине основе и представљају узрок евентуалне појаве прекида и застоја у раду разбоја, вршена су мерења сила затезања на класичним и безчунковним разбојима, за различите финоће основе. Добијени резултати су сређени постављањем Вох-Wilson-овог модела типа 2², чиме је успостављена веза између механичке деградације, напрезања и финоће основе, преко математичког модела који омогућава планирање експеримента.

В-6. СТУДИЈА ЗАВИСНОСТИ НАПЕТОСТИ ОСНОВЕ И ФИЗИКАЛНИХ СВОЈСТВА ПОТКЕ У ТКАЊУ

В. Орешковић и Ј. Хађина

Технолошки факултет, Загреб

Ткалачки строј Picanol доведен је у испитно стање и опремљен је мјерачем дужине одматања и броја потки, као и напетости основе. Уткивана је серија потки разне финоће, од најфиније до најгрубље. Мјерене напетости, дужине одматања основе, густоћа потке и основе након ткања и остале величине, показују да се напетост основе стабилизира након извјесног броја потки на све вишим разинама а у складу са повећањем густоће потке, при чему се одматала и уткала све већа дужина основе. Други експеримент са различитом сировином а истом финоћом потке, је показао да крући и тврђи материјал (памук) потражује од регулатора више основе по везној точки него мекши и податнији вунени материјал. И овдје се регулатор под утјецајем

различитог уткања подешава на вишу односно нижу разину напетости. Овим истраживањем је доказано да основни увјетан регулатор не може одржавати константну напетост основа, ако се варира са финоћом потке, него он обавља свој задатак прилагођујући се потребама уткања у везној точки.

В-7. МАТЕМАТИЧКИ И ГРАФИЧКИ МОДЕЛИ ЗАВИСНОСТИ УТКАЊА ОД ГУСТИНЕ И ФИНОЋЕ ОСНОВЕ И ПОТКЕ

М. Д. Николић, Р. Љубојевић и З. Николић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Теоријски изрази за одређивање уткања основе и потке не обухватају у довољној мери утицај финоће основе и потке и густине тканине. Због тога су вршена експериментална испитивања, ради одређивања уткања, узимајући у обзир наведене параметре. На основу експерименталних резултата постављен је низ математичких и графичких модела. Системом елиминације одређена је најповољнија метода израчунавања уткања на основу реалних параметара.

В-8. ПРИЛОГ ПРОУЧАВАЊУ СТРУКТУРЕ РАВНИХ КУЛИРАНИХ ПЛЕТЕНИНА

Б. Колунџић

Виша техничка школа, Београд

Да би се израчунала маса квадратног метра неке једнофонтурне кулиране плетенине, према досадашњим теоријама су била потребна четири елемента: хоризонтална и вертикална густина плетенине, дужина потребне пређе за формирање једне петље и финоћа употребљене пређе из које је плетенина израђена. Према новој теорији сасвим егзактно је могуће израчунати масу квадратног метра неке једнофонтурне кулиране плетенине познавајући само три елемента по избору. Исто тако је могуће сасвим егзактно израчунати и четврти елемент уколико су позната преостала три. Само на основу познавања хоризонталне и вертикалне густине, могуће је прецизно израчунати дужину пређе потребне за формирање једне петље јер је та дужина сложена функција хоризонталне и вертикалне густине плетенине. Ово је последица заузимања равнотежног стања код сваке плетенине и то под тачно утврђеним и дефинисаним законима. Ова решења имају важне примене у пракси, а од изузетног су значаја за даља теоретска истраживања.

В-9. УТИЦАЈ ГЕОМЕТРИЈСКИХ СВОЈСТАВА ПРЕЂЕ НА ОСОБИНЕ И СТРУКТУРУ ПЛЕТЕНИНА

С. Матић, Р. Љубојевић и Е. Бешлагич

Технолошко-металушки факултет, Београд и „Инџерилеј“, текстилни комбинат, Брчко

Вршено је испитивање геометријских карактеристика пређе за плетење. Испитивање особине плетенине повезане са карактеристикама пређе дале су

структурне елементе плетенине. Структурни параметри плетенине изражени су покривним факторима и коефицијентима плетенине. Испитивања су изведена на плетенинама различитих преплетаја и сировинског састава. Испитан је утицај геометријских својстава пређе и врсте преплетаја на структуру и особине плетенине. Утврђена је веза између својстава пређе и особина плетених структура.

В-10. ПОРЕЂЕЊЕ ПОНАШАЊА ПЛЕТЕНИНА ИЗРАЂЕНИХ ОД КОНВЕНЦИОНАЛНИХ И ОЕ ПРЕЂА

С. Милосављевић, Т. Тадић и Р. Живковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Плетенине имају врло изражену склоност ка скупљању и дисторзији. Утврђено је да та дисторзија првенствено потиче од заосталог обртног напрезања у пређи. Величина овог напрезања зависи од коефицијента упредања, финоће пређе и врсте влакана, као и од начина и интензитета релаксације. Познате разлике у јачини, волуминозности и равномерности, констатоване између пређа са прстенасте предиллице и ОЕ (open end) пређа роторског типа послужиле су да се испита њихово релативно понашање у плетенинама. При томе су у оквиру сваког типа пређе употребљене по две финоће од којих су плетенине израђене у по две густине, и изложене поступку суве и поступку влажне релаксације. Добијени резултати показују да при адекватној релаксацији ОЕ пређе дају материјал доброг изгледа, са умереним скупљањем и задовољавајућим механичким својствима, али да својства плетенина нису директно сразмерна својствима пређе и да, у великој мери, зависе од њене конструкције.

В-11. УТИЦАЈ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТАРА НА НЕКЕ ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКЕ ОСОБИНЕ ПЛЕТЕНИНЕ

С. Матић и М. Ђаковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Извршено је испитивање структурних параметара плетенине и физичко-механичких особина за одговарајуће плетене производе. Испитивање је изведено на плетенинама различитог састава и преплетаја ради утврђивања зависности између карактеристичних параметара (дужине петље, корака и висине петље и дебљине пређе) и неких физичко-механичких особина плетенине. Добијена је функционална зависност између структурних параметара и појединих битних особина плетенине. Утврђена је могућност предвиђања различитих особина плетенине полазећи од структурних параметара и познатих особина пређе и плетенине.

В-12. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛИ ЗА ГЕОМЕТРИЈСКЕ ОСОБИНЕ ГЛАТ ПЛЕТЕНИНЕ

С. Матић, и Р. Љубојевић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

На основу карактеристика пређе и плетене структуре образовани су математички модели за геометријске особине глат плетенине. Модели плетенине добијени су коришћењем експерименталних вредности особина пређе и влакана и параметара плетене структуре одређених на основу познатих израза и експерименталних вредности. Одређивање коефицијената и константи извршено је путем регресионе анализе.

В-13. ФЕНОМЕН „УЗИМАЊА НАТРАГ“ ВАЖАН ФАКТОР КОД ФОРМИРАЊА ОЧИЦЕ

И. Ступица и М. Срђак

ВТО Текстилна технологија, Љубљана и Виша школа за текстил и одјећу, Загреб

Испитивана је појава у пракси мало позната: дуљине очице у плетиву је увијек знатно мања од теоретске дуљине пређе утрошене за обликовање очице у точки плетења. Коначна дуљина очице у релаксираном плетиву овиси о дубини кулирања, улазној напетости пређе, трењу, облику скретнице и сили повлачења плетива. Промјене у дуљини очице које су увјетоване различитим улазним напетостима последица су првенствено феномена „узимања натраг“. За испитивање је употребљена вунена пређа, а експериментални узорци су израђени под улазним напетостима од 3, 5, 6, 9, и 12 cN. Развој напетости у зони плетења израчунат је за разне улазне напетости с помоћу Eulerove формуле $T_2 = T_1 e^{\alpha}$. На исти су начин израчунате напетости изазване силом која повлачи плетиво. Тако су добивене двије кривуље чије пресејениште даје положај максималне напетости у зони плетења. Заључно се истиче, да дуљина очице која би настала из петље искулиране на мјесту гдје настају максималне напетости, теоретски одговара дуљини очице објашњене појавом „узимања натраг“.

В-14. УТИЦАЈ ПАРАМЕТАРА ПЛТЕЊА НА ВУНЕНО ИНТЕРЛОК ПЛЕТИВО

В. Малиш, З. Врљичак и М. Срђак

„Крајтекс“, Крајина, ИТО Технолошки факултет, Загреб и ВШТО Загреб

На интерлок строју израђени су експериментални узорци плетива из вунених пређа које су биле на различите начине парафиниране. Из тих су пређа добивене разноврсне структуре плетива. Приликом израде мијењана је дубина кулирања и улазна напетост за сваку пређу. Повећање напетости

обавило се регулацијом система за додавање пређе, а промјена дубине кулирања регулацијом скретница. Испитивање се односило на мјерење хоризонталне и вертикалне густоће, утрошка пређе за обликовање једне очице и масе једног метра квадратног плетива. Проматрана је релаксација плетива у временским интервалима. Из резултата испитивања могло се закључити да улазна напетост пређе битно утјече на промјену структуре плетива. Види се промјена у вертикалној збијености, а тиме и у дуљини једне очице, док се хоризонтална збијеност битно не мијења. Повећањем улазне напетости пређе повећава се и маса јединице површине. Тежиште испитивања је стављено на промјену структуре плетива, а не на физикално-механичка својства. Анализиран је утјецај параметара плетива на процес рада и економичност производње.

В-15. ПРИМЈЕНА ДИМЕНЗИОНАЛНЕ АНАЛИЗЕ КОД ПОВЛАЧЕЊА ПЛЕТИВА

М. Срђак

Виша школа за текстил и одјећу, Загреб

Детаљно је анализирана сила повлачења плетива на стројевима гдје се повлачење обавља пнеуматски. Да би експеримент био што боље организован, а резултати мјерења универзалнији проведена је димензионална анализа појаве. На темељу пописа физикалних величина које судјелују у експерименту састављен је већи број бездимензионалних π параметара, али су за практичну примјену употребљена само три: π_1 , π_2 и π_3 . Сила повлачења плетива измјерена је с помоћу Wheatstone-овог моста, док су микроманометри послужили за мјерење брзине струјања зрака и пада статичког тлака. Испитиване су три дуљине плетива и то у нефрканом и фрканом стању. Резултати потврђују да сила повлачења плетива битно овиси о дуљини и стању плетива.

В-16. НЕКА ИСКУСТВА У ПРИМЕНИ МАКЛЕН ВЛАКАНА У ПРОИЗВОДЊИ ТЕПИХА

М. Тушкан

ИТ „Пролетер“, Зрењанин

Разматрају се резултати понашања домаћег полиестарског влакна маклен у производњи тафтинг тепиха. У ту сврху коришћена је мешавина 60% маклена у 40% цел влакна од које је израђена пређа 60 tex по получешљаном систему предења. Праћено је понашање ове пређе у изради тафтинг тепиха различитих карактеристика (густине основе 31,5/10 cm и 39,5/10 cm и броја убода 50/10 cm одн. 43/10 cm). Сирови материјал је комадно бојен, шишан и подвргнут испитивању квалитета. Кроз дискусију показатеља квалитета тепиха даје се оцена понашања маклен влакна у производњи тепиха.

В-Р. СТАЊЕ И РАЗВОЈНЕ МОГУЋНОСТИ ПРОИЗВОДЊЕ ТЕПИХА

М. Мартинов

ИТ „Пролетер“, Зрењанин

Полазећи од података о производњи тепиха у свету и тенденцијама развоја технологија за њихову производњу у раду се разматра стање и развојне могућности домаће индустрије тепиха.

СЕКЦИЈА С. ОПЛЕМЕЊИВАЊЕ ТЕКСТИЛА

С-1. САВРЕМЕНИ ПРАВЦИ РАЗВОЈА ТРАНСФЕР-ШТАМПАЊА И ЊИХОВ ПОЛОЖАЈ У НАШОЈ ТЕКСТИЛНОЈ ИНДУСТРИЈИ

Д. Џокић и М. Новаковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд и NITEX „Рајко Павловић“, Ниш

Трансфер-штампање већ неколико година све значајније потврђује своје место у штампању текстила у свету. Сублимационо штампање доминира у овој области трансфер-штампања али због ограничења у избору тканина подстакло је истраживања могућности штампања тканина и од природних влакана. Развијају се у последње време и нове методе од којих треба истаћи мелт-трансфер, филм-релиз методу, методу претходне обраде као и методу миграционог трансфер-штампања. У раду су разматрани теоријски концепти и карактеристике метода трансфер-штампања као и положај трансфер-штампања у нашој текстилној индустрији.

С-2. НОВА СРЕДСТВА ЗА ДОРАДУ И ЊИХОВЕ РЕАКЦИОНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ У ОБРАДИ ТЕКСТИЛНОГ МАТЕРИЈАЛА

Д. Џокић, Б. Илић и С. Младеновић

Технолошко-металуршки факултет, Београд Виша текстилна школа, Београд и Технолошки факултет, Лесковац

Хемијска обрада памучних тканина и тканина од мешавина које садрже памучна (целулозна) влакна базира на неколико фундаменталних хемијских реакција. Промене особина тканина које настају хемијским модификовањем могу да се одражавају позитивно али исто тако и негативно. На постигнуте ефекте дораде поред хемијске конституције употребљених средстава утичу и бројни фактори који делују у процесу обраде. У последњих неколико година појавила су се нова средства за дораду чије ће реакционе карактеристике такође бити истакнуте.

С-3. КЕМИЛУМИНЕСЦЕНТНИ ЕФЕКТ КАО ПАРАМЕТАР ОКСИДАЦИЈСКЕ МОЋИ КУПЕЉИ ЗА БИЈЕЉЕЊЕ ТЕКСТИЛИЈА

Е. Ерлач, И. Сољачић, В. Сафонов и Е. Пајц

Виша текстилна техничка школа Вараждин, Московски текстилни Институт и Технолошки факултет, Загреб

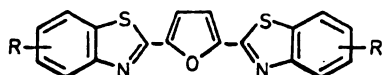
Мјерења оксидацијске моћи купељи за бијељење текстилија кемилуминесцентном методом, код рада при рН 10,0 и 10,5, показала су се веома поуздана. Овај рад је проширен на алкално подручје од рН 7 до 12,6, код различитих температура у присуству малих количина Fe^{3+} и Cu^{2+} иона. Резултати указују на могућност брзе контроле садржаја пероксида у процесу бијељења текстилија.

С-4. СИНТЕЗА И ИСПИТИВАЊЕ ПОТЕНЦИЈАЛНИХ ОПТИЧКИХ БЈЕЛИЛА

В. Тралић-Куленовић, Л. Фишер-Јакић и Б. Караман

Технолошки факултет, Загреб

У оквиру испитивања потенцијалних оптичких бјелила синтетизирани су и испитани до сада неописани супституирани 2,5-бис-(2-бензтиазолил) фурани (I), ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$). Снимани су спектри апсорпције и флуоресцентне емисије у етанолу и оцтеној киселини и мјерен је релативни интензитет флуоресценције отопином различите концентрације те адсорбата на папиру.



Нађено је да спојеви I ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$) флуоресцирају и у емисионом спектру имају два максимума у валном подручју између 400 и 475 nm, док нитросупституирани спој ($\text{R} = \text{NO}_2$), у складу с литературним подацима о утјецају нитро групе, не показује флуоресценцију у отопини.

С-5. УТЈЕЦАЈ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ОПТИЧКИХ БЈЕЛИЛА НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЈУ И БЈЕЛИНУ ВУНЕНИХ И ПОЛИАМИДНИХ ТКАНИНА

А. М. Гранцарић и И. Сољачић

Технолошки факултет, Загреб

Узорци вунене и полиамидне тканине обрађени су са неколико различитих типова оптичких бјелила примјењених у широком концентрацијском подручју и то поступком исцрпљења и импрегнације. Примјена превисоких концентрација кумаринских и пиразолинских деривата узрокује пад бјелине. Кумарински деривати показују изразито концентрацијско гашење флуоресценције док је концентрацијско гашење флуоресценције пиразолинских деривата незнатно. Смањење бјелине и гашење флуоресценције је у већини слу-

чајева законито и може се приказати Stern-Volmer-овом једнацбom. Стилбенски деривати у високим концентрацијама не узрокују пад бјелине нити не показују гашење флуоресценције. Непостојање гашења флуоресценције стилбенских деривата указује на могућност интеракције оптичког бјелила са појединим групама вуненог или полиамидног влакна, при чему вјеројатно настају адицијски спојеви који доприносе флуоресценцији.

C-6. ИСТРАЖИВАЊЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЈЕ ДИСПЕРЗНИХ БОЈИЛА НА ПОЛИЕСТЕРСКИМ ТКАНИНАМА

Н. Стипановић и И. Сољачић

Текстилни Комбинајт Загреб, Загреб и Технолошки факултет, Загреб

Испитиван је утјецај концентрације флуоресцентних дисперзних бојила на флуоресценцију у воденим дисперзијама и на адсорбатима — полиестерској тканини. Примјењени поступци бојадисања полиестерске тканине су: термосол поступак бојадисања без и са редуktivним чишћењем, те поступак исцрпљења из водене купељи код високе температуре. Измјерени су интензитет флуоресценције, спектри ремисије и тачке кроматичности. Нађено је да повећањем концентрације флуоресцентних дисперзних бојила долази до гашења флуоресценције у дисперзијама, а на адсорбатима уз гашење долази до батокромног помицања максимума ремисије. Такођер се батокромно помичу и тачке кроматичности у CIE дијаграму. Дана је и законитост концентрацијског гашења флуоресценције према Stern-Volmer-овој једнаци.

C-7. ПРОУЧАВАЊЕ УТЈЕЦАЈА ПРОЦЕСНИХ ВАРИЈАБЛИ НА РЕАКТИВИТЕТ БОЈИЛА

Б. Остерман-Парац, Ј. Јовановић-Колар и Н. Коприванец

Технолошки факултет, Загреб

Студирано је понашање реактивног центра неких реактивних бојила према протеинском влакну. С обзиром на то треба имати у виду кимијску конституцију реактивног бојила као и физикално-кемијску структуру и хистолошку грађу протеинских влакана. У овом раду студирана је могућност фиксирања реактивних бојила типа 2,4-дифлуор 5-кlorпиримидинска, α -Br-акриламидна и N-метилгауриноетилсулфонска у овисности о рН, температури фиксирања и времену одлежавања код хладног поступка. Узета су бојила која садрже антракинонски кромоген да би код компаративне анализе утјецај кромогена на интеракцију бојило-влакно био што мањи. Сва квантитативна мјерења рађена су на спектрофотометру Unicam SP 1800.

C-8. БОЈЕЊЕ ТКАНИНЕ ОД МЕШАВИНЕ ПОЛИЕСТАР-ВУНА НА ТЕМПЕРАТУРИ ОД 120°

М. Полићевић и Д. Михаиловић

„Центројекспил“ — Текстилни институт, Београд

Позната је могућност једнобањског бојења мешавине полиестар/вуна на температурама изнад 106°. Ово бојење је могуће само уз додатак средства за заштиту вуне. До 1976. године претежно се користио формалдехид за заштиту вуне, који је умрежавањем у хидролизирајуће групе вуне повећавао постојаност природних влакана на повишеним температурама (изнад 106°). У новије време пронађена су друга помоћна средства, постојанија од формалдехида, чија је заштита већа. Заштитно дејство помоћног средства проверено је у температурном интервалу од 98 до 120°, а степен оштећења вуне праћен је уобичајеним физичким и хемијским анализама. На основу добијених резултата испитивања степена оштећења вуне, једнобањски је бојена тканина од мешавине PES/вуна на 120°. Добијени резултати указују на знатне економске уштеде у бојењу и велике предности у заштити природне околине, услед слабијег загађења отпадне воде.

C-9. ОЦЕНА ИНДУСТРИЈСКОГ ТРАНСФЕР-ШТАМПАЊА

Ј. Церквеник

Горењска предилица, Шкофја Лока

У раду се разматрају резултати трансфер-штампања добијени у Р. О. Горењска предилица Шкофја Лока.

C-10. УТИЦАЈ ЗГУШЊИВАЧА НА СПОСОБНОСТ ВЕЗИВАЊА БОЈЕ ЗА ВЛАКНО

Р. Трајковић

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд

Тканина израђена од чисте природне свиле штампана је киселим бојама са пастом припремљеном од згушњивача различитог порекла. Парењем је фиксирана боја за влакно а количина везане боје је одређивана на узорцима штампаним са згушњивачима на бази алгинатног порекла, скроба и модификованог скроба. Утврђено је да количина везане боје зависи од типа згушњивача и степена влажности тканине која се излаже парењу. На постојаности штампањем добијених обојења међутим, не одражавају се битно услови штампања.

C-11. ФОРМУЛИСАЊЕ САСТАВА КУПАТИЛА ЗА БОЈЕЊЕ РАЧУНСКИМ ПУТЕМ

Д. Џокић и Н. Љуботенски

*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Текстилни комбинат
„Македонка“, Шипић*

За брзо и егзактно „мустрирање“, на основу оригиналног обојеног узорка текстилног материјала, користи се данас неколико графичких и рачунских метода. За формулацију састава раствора у нашем раду је примењена Кубелка-Мунк релација а добијени резултати су анализирани и експериментално проверавани.

C-12. МЕТОДЕ ОДРЕЂИВАЊА РАЗЛИКЕ ОБОЈЕЊА ТЕКСТИЛНИХ МАТЕРИЈАЛА

М. Јовановић

Вунарски индустријски „Вунил“, Лесковац

У раду су проучаване једноставне методе одређивања разлике обојења, које се до данас врше субјективно. Обрађене су графичке методе Симон Гудвина, Адамс — Никерсона и DIN.6164 и њихове практичне могућности коришћења. Вредности X, Y и Z мерене су на колориметру Elrepho — Opton са три мерна бојена филтра.

C-13. ОДРЕЂИВАЊЕ ПАРАМЕТАРА ИЗОРЕАКТИВНОГ СИСТЕМА БОЈЕЊА

М. Митровић и С. Младеновић

*Технолошко-металуршки факултет, Београд и Технолошки факултет,
Лесковац*

Основни параметри у бојењу, као што су температура и време имају велики значај у теоријском и практичном разматрању система боја-влакно. Изореактивни систем је анализиран са гледишта одређивања оних величина које дефинишу програм време-температура бојења. У раду је разматран један програм којим се утврђује изореактивност система а такође и кинетички модел бојења као и зависност брзине бојења и температуре.

C-14. УТВРЂИВАЊЕ ПАРАМЕТАРА ОБРАДЕ ТКАНИНА ЗА ТЕХНИЧКЕ СВРХЕ

Д. Цокић, Б. Васић и Ј. Келава

Технолошко-металушки факултет, Београд и Хемијска индустрија „БАЛКАН“, Београд

Савремена индустријска производња и свакодневне техничке потребе захтевају употребу посебно импрегнираних тканина са одређеним својствима. У раду су проучавани параметри производње самолепљивих тканина као и њихове карактеристике које треба да одговарају захтевима експлоатације ових производа. Лабораторијска истраживања формулације атхезива као и индустријске пробе су показале да се за ову сврху могу употребити тканине од природних и вештачких влакана одређених карактеристика.

C-15. УТИЦАЈ ПОЈЕДИНИХ ОПЕРАЦИЈА ПРЕРАДЕ ТОКОМ ПРОИЗВОДЊЕ ВУНЕНИХ ТКАНИНА НА ЕФЕКАТ ЗАШТИТЕ ВУНЕНОГ ВЛАКНА ОД МОЉАЦА

Р. Трајковић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Садржај Митина FF хс. на вуненим влакнима смањује се током процеса производње до готовог производа. Утврђене су операције и параметри који се у највећој мери одражавају на смањење садржаја Митина FF хс. при производњи тканина по влаченом и чешљаном поступку. Разматране су могућности смањења губитака Митина FF хс. модификовањем неких од операција прераде.

C-16. ОБРАДА ПАМУЧНИХ ТКАНИНА ПРОТИВ ЗАПАЉИВОСТИ ЈЕДИЊЕЊИМА ФОСФОРА

Д. Цокић, Д. Бишевац и Д. Аћимов

Технолошко-металушки факултет, Београд и Београдски памучни комбинат, Београд

Памучне тканине различитих карактеристика обрађиване су ретардерима — средствима против запаљивости — у циљу утврђивања њихове отпорности према дејству пламена. Присуство азотних једињења на тканини такође може да утиче на деловање ретардера па је у раду разматран и утицај ових компоненти на запаљивост, горење и жарење. Испитиване су и друге величине од значаја за ширу примену обрађених тканина против запаљивости.

С-17. НЕКА ИСКУСТВА НА ОБРАДИ ВУНЕ ПРОТИВ ЗАПАЉИВОСТИ ТИТАНИЈУМОВИМ ЈЕДИЊЕЊИМА

М. Хациахметовић

*СОУР УТИ, Сарајево, Развојно-истраживачки центар ТИ
„Тийекс“, Високо*

Вунена ћебад су обрађивана против запаљивости по Zirpro поступку са калијум-флуридтитанатом. Обрађено ћебе је задржавало мекан опип и све хемијско-физичке карактеристике. Она су такође задовољавала тест верти-калног паљења. На обрађеном материјалу су уочене неке пропратне појаве до којих долази при обради вунених ћебади против запаљивости, које се такође разматрају у овом раду.

С-18. ПРИМЕНА ЗЕОЛИТА У ФОРМУЛАЦИЈИ ДЕТЕРГЕНАТА

В. Мијовић и Љ. Поповић

Технолошко-механички факултет, Београд

Производња детергената са смањеним садржајем натријум-триполифосфата је веома значајна са еколошког гледишта. Као ингредијент за замену натријум-триполифосфата показао је добра својства натријум-алуминијум-силикат, зеолит А. У раду су обухваћена испитивања могућег степена супституције натријум-триполифосфата са зеолитом А у детергентској композицији. Утицај супституције на ефекат прања, редиспозицију, инкрустацију и промене механичких карактеристика тканине после вишеструког прања.

С-19. ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ БИОРАЗГРАДЊЕ НЕКИХ ТЕНЗИДА У ПРИРОДНИМ УВЈЕТИМА

Е. Пајц, Ђ. Васић-Рачки, М. Мештрић и А. Лажета

Технолошки факултет, Загреб и „Текстил“, Загреб

Испитана је могућност каталитичког дјеловања Na-триполифосфата, додецилбензенсулфоната и хексадекансулфоната на смањење количине отопљеног кисика у природним водама. Присутни тензиди су одређивани кемилуминесцентном методом. Установљено је, да је њихов ефект у природним увјетима једнак случају биолуминесценције, а еквивалентан је количини тензида и ступњу њихове биоразградње.

С-20. АНАЛИТИЧКО ИСПИТИВАЊЕ ТЕНЗИДА У ТЕКСТИЛУ**Н. Паић, И. Сољачић и Г. Канаџ***„ЛИО“, текстилна индустрија, Осијек и Технолошки факултет,
Загреб*

Описане су квантитативне аналитичке методе одређивања трагова тензида на тканинама од памука и полиамида након испирања, као и количине присутног тензида у свакој купељи од I до V испирања. За одређивање неионогеног тензида (нонилфенол полигликолетер са око 65% ЕО) примјењена је модифицирана колориметријска метода с кобалтовим нитратом, док је за аналитику анионактивног тензида (Na-додецилбензенсулфонат) дата компаративна студија резултата колориметријске методе према Longwell-Maniese-у, те волуметријских метода двофазне титрације уз примјену мјешаног индикатора, затим бромфенолплавог и напосљетку метиленплавог индикатора. Одабране аналитичке методе су релативно једноставне, брзе и довољно осетљиве да би могле бити примјењиве у контролним аналитичким лабораторијама текстилне индустрије.

С-21. ОДРЕЂИВАЊЕ БАКРА И ЖЕЉЕЗА У ТЕКСТИЛНИМ МАТЕРИЈАЛИМА МЕТОДОМ АНОДНЕ STRIPPING ВОЛТАМЕТРИЈЕ**Д. Катовић, И. Сољачић и И. Пиљац***Виша школа за текстил и одјећу, Загреб, Технолошки факултет, Загреб и
Прехрамбено-биотехнолошки факултет, Загреб*

Примјењена је анодна stripping волтаметрија за одређивање бакра и жељеза у текстилним материјалима. Бакар и жељезо одређивани су уз живину филм електроду, док је као носач употребљена плочна „glassy carbona“. Текстилни узорци разчињавани су мокрим поступком у отвореном систему у перклорној и душичној киселини. Одређивање су количине од 2 до 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ бакра и жељеза. Релативна погрешка у одређивању бакра износила је око 5%. Како жељезо са живом не ствара амалгам, одређивано је индиректном методом уз Bi-EDTA комплекс, те је и релативна погрешка виша и износи око 20%. Доказано је да текстилни материјал не дјелује неповољно код одређивања метала методом анодне stripping волтаметрије, те се она с успјехом може примјенити за редовну контролу у текстилним погонима.

С-22. ДИРЕКТНО ОДРЕЂИВАЊЕ ТРАГОВА ЖЕЉЕЗА НА ТЕКСТИЛНОМ МАТЕРИЈАЛУ**К. Москалиук, Љ. Бокнић, И. Сољачић и М. Лукетић***Технолошки факултет, Загреб*

Трагови тешких метала присутни у текстилном материјалу могу штетно дјеловати приликом обраде и дораде. Тако се показало да трагови жељеза

каталитички негативно дјелују приликом бијељења памука с водиковим пероксидом, утјечу на гашење флуоресценције код оптичког бијељења, сметају приликом бојадисања итд. Разрађена је брз и једноставан поступак одређивања трагова жељеза на памучном платну. Стандарди за визуелно успоређивање начињени су фулардирањем платна у стандардним отопицима жељезног кло-рида у оцтено киселом медију. Грешка ове визуелне методе износила је око $+20\%$, у границама од $10-100 \cdot 10^{-6} \text{g}$ жељеза/g материјала. Точнија метода одређивања је спектрофотометријско мјерење ремисије свијетла, а резултати се добивају из баждарног дијаграма. Грешка ове методе износила је око $\pm 5\%$ у границама од $10-40 \cdot 10^{-6} \text{g}$ жељеза/g. Одређивање жељеза овим методама траје неколико минута, а тачност задовољава, посебно у погонским увјетима.

C-23. КАРАКТЕРИСТИКЕ ОТПАДНИХ ВОДА ТЕКСТИЛНЕ ИНДУСТРИЈЕ

В. Цибулић

Вунарски институт „Вунил“, Лесковац

У раду су проучаване карактеристике отпадних вода 12 текстилних радних организација. Дат је упоредни преглед резултата и константовано да су отпадне воде из вунарске и памучне индустрије као и из радних организација у којима се прерађују синтетичка влакна и кудеља носиоци заједничког органског оптерећења према хемијској потрошњи кисеоника од око 240 kg/h .

C-24. ИСПИТИВАЊЕ УКЛАЊАЊА БОЈЕ ИЗ ЕФЛУЕНАТА АДСОРПЦИЈОМ НА АЛУМИНОСИЛИКАТИМА

Д. Дошен-Швер, Ђ. Парац-Остерман и Љ. Фишер-Јакић

Технолошки факултет, Загреб

Посебан проблем при прочишћавању отпадних вода текстилне индустрије представљају боје у ефлуенту. У раду је испитана адсорпција из водених отопицима различитих врста боја, које се користе у текстилној индустрији, на адсорбенсима типа алуминосиликата. Настојао се одредити најбољи однос адсорбенса и боје, те на тај начин оптимална могућност уклањања боја из ефлуената. За испитивања је употребљена метода суспензије, а резултати праћени мјерењем UV- и IR-адсорпције на узорцима.

СЕКЦИЈА D. ПРОЈЕКТОВАЊЕ И ПРОИЗВОДЊА ОДЕЋЕ

D-1. МОДЕЛ РАЦИОНАЛНОГ ОДРЕЂИВАЊА ВЕЛИЧИНСКОГ АСОРТИМАНА ОДЕЋЕ ЗА ВЕЛИКЕ ГРУПЕ МУШКАРАЦА СТАРОСНЕ ДОБИ ОД 18 ДО 30 ГОДИНА

И. Домбај

ВП 1089-3, Београд

У раду су дати закони расподеле и односи основних мера тела, број мера по антрополошким стандардима и избор главних размерних обележја. Посебна пажња посвећена је захтевима који треба да задовоље главна размерна обележја и коефицијентима корелације главних мера. Опредељења за обим величинског асортимана се заснивају на форми и мери тела, класификацији фигуре и расподели типова фигура.

D-2. ПРОЈЕКТИРАЊЕ ОДЕЋЕ

Д. Јакшић

ВТОЗД Текстилна технологија, Љубљана

У раду су информативно обрађени неки параметри или функције које морамо узети у обзир при пројектирању одеће, као што су: функционалност у ужем смислу, у зависности од врсте активности и врсте покрета корисника одеће, естетска функција одеће, физиолошка функција обзиром на знојење и алергију и др. Детаљније је обрађена једна од основних улога одеће — заштита од хладноће, што је аналитички приказано одговарајућим функцијама. По први пут је изражен истовремени утицај температуре, облика површине, влаге и брзине ветра на укупан отпор одеће провођењу топлоте.

D-3. РАЦИОНАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ ВИШЕВЕЛИЧИНСКИХ КРОЈНИХ НАСЛАГА

Б. Кнез

Технолошки факултет, Загреб

Уз примјену електроничке технике истраживана је могућност рационалног одређивања двовеличинских и четворовеличинских кројних наслага за

разне врсте одјевних предмета, те се настојало установити однос уштеда тканине према једновеличинским кројним наслагама. Код двовеличинских кројних наслага уштеда у односу на једновеличинске по налозима за кројење износи од 1,71 до 3,10%, а код четворовеличинских кројних наслага од 2,48 од 3,74%. Успоредбом резултата може се закључити да је уштеда између двовеличинских и једновеличинских кројних наслага већа него између четворовеличинских и двовеличинских.

D-4. ТЕРМОИЗОЛАЦИОНЕ ОСОБИНЕ ДВОСЛОЈНИХ КОМБИНАЦИЈА ТКАНИНА СА ЛЕПЉИВИМ МЕЋУПОСТАВАМА

С. Дубока, Р. Јовановић и Љ. Ђук

Београдски њачучни комбинат, Технолошко-металуршки факултет и Београдски вунарски комбинат, Београд

Двослојне комбинације тканина лепљива међупостава користи се у индустрији одеће у циљу добијања одевених предмета са бољим изгледом уз краће време израде. Испитивано је више различитих тканина у споју са више лепљивих међупостава, и утврђена је корелација између њихових термоизолационих особина добијених рачунским путем и лабораторијским испитивањем. Добијени резултати показују да се због готове физичке везе које постоје између тканина и лепљиве међупостава не може вршити аритметичко сабирање отпора топлотној проводљивости тканине и лепљиве међупостава. Двослојна комбинација се посматра као један слој у пакету одеће, са свим особинама које има било које доњи слој у пакету.

D-5. УТИЦАЈ САДРЖАЈА ВОДЕ НА КОЕФИЦИЈЕНТ ТОПЛОТНЕ ПРОВОДЉИВОСТИ ОДЕЋЕ

Д. Д. Ђурић, Р. С. Јовановић и Д. Јакшић

ВП 1114, Београд, Технолошко-металуршки факултет, Београд и ВТОЗД шескћилна шехнологија, Љубљана

Одећа има две основне функције: естетску и заштитну. Заштитна функција може бити веома различита. Једна од њих је топлотно-заштитна функција. Основни показатељ топлотно-заштитних особина је топлотна проводљивости која зависи од дебљине и преплетаја тканина и броја и величина пора у њима и њиховог сировинског састава и састава и конструкције одеће. У овом раду је испитано како се мења коефицијент специфичне топлотне проводљивости и дебљине узорака у зависности од садржаја влаге и воде код неких тканина и двослојних комбинација основна тканина — лепљива међупостава.

D-6. МОГУЋНОСТИ ИСПИТИВАЊА ТОПЛИНСКЕ ПРОВОДНОСТИ ТЕКСТИЛНИХ МАТЕРИЈАЛА ПОМОЋУ ТЕРМОГРАФИЈЕ

M. Andrassy, B. Храниловић и D. Raffaelli

Виша школа за текстил и одјећу, Загреб и Институт за текстил и одјећу, Технологију факултета, Загреб

Мјерење топлинске проводности као основног топлинског својства текстилних материјала повезано је с многим потешкоћама и непоузданостима. Ради тога се термографско испитивање јавља као алтернативна метода која обећава точније резултате. Термографија је бесконтактна метода мјерења температуре и њене раздиобе на површинама тијела. Посебна предност ове методе је брзина provedbe квалитативних о успоредбених испитивања. Основни принцип рада термографског уређаја темељи се на одређивању интензитета зрачења тијела у неким подручјима инфрацрвеног дијела спектра. Топлинска својства текстилних материјала су посебно значајна обзиром на чињеницу да је основна сврха одјеће заштита тијела од непогодних увејета околине. На неким примјерима приказане су могућности примјене термографије код испитивања топлинске проводности текстилних материјала. Дискутиран је утјецај врсте материјала, његове густоће и масе.

D-7. ПРИМЕНА КОНТРОЛНИХ КАРТИ У КОНФЕКЦИЈСКОЈ ПРОИЗВОДЊИ

С. Матић, В. Мијовић и Б. Костур

Технолошко-мешаџуришки факултет, Београд

Проучена је примена контроле квалитета у конфекцијској производњи. Утврђена је даље могућност примене контролних карти у производњи горњих одевних предмета. Извршен је избор артикала за праћење квалитета производа у улазној, међуфазној и финалној контроли. Формирање контролних карти извршено је на бази удела лоших комада и грешака у производу. Примена р и пр карти у финалној контроли за праћење конфекцијске производње изведена је на неколико артикала.

ИНДЕКС АУТОРА СИМПОЗИЈУМА

Алексић Р. 12
Андраши М. (Andrassy M.) 34
Ахимов Д. 28

Бакаловска М. 5, 14
Басијанчић Ј. 11
Бешлагич Е. 18
Бишевац Д. 28
Бокан Љ. 30
Бонцел М. 16
Буквић С. 9, 10

Васић Б. 28
Васић-Рачки Ђ. 29
Врљичак З. 20

Голужа Ј. 6
Гранцарић А. 24
Грујић З. 11

Домбај И. 32
Дошен-Швер Д. 31
Дубока С. 33

Баковић М. 19
Баконовић Л. 8
Борђевић В. 7
Ђорић Б. М. 13
Букић Б. 7, 8
Ђурић Д. Д. 33

Ерлач Е. 24

Живковић Р. 19
Живковић С. 5

Здравковић Ј. В. 13

Илић Б. 23

Јакшић Д. 6, 32, 33
Јанчић М. 12
Јовановић Д. 13
Јовановић Ж. 5
Јовановић М. 5, 27
Јовановић Р. 9, 9, 10, 10, 13, 15, 15, 33
Јовановић Р. С. 12, 33
Јовановић-Колар Ј. 25
Јоцић Д. 9

Канаџ Г. 30
Карамањ Б. 24
Катовић Д. 30
Келава Ј. 28
Кнез Б. 32
Кобиларов Н. 10
Колунџић Б. 18
Коприванец Ј. 25
Коро Н. 13, 13
Косановић Ђ. 15
Костур Б. 34

Лајишић С. 6
Лажета А. 29
Лукетић М. 30
Лукић С. 17
Лучић А. В. 12

Љубојевић Р. 17, 18, 18, 20
Љуботенски Н. 27
Љупчева К. 5

Малетић С. 10
Малиш В. 20
Манговска Б. 14
Мартинов М. 22
Матић С. 18, 19, 20, 34
Мештрић М. 29
Мијовић В. 29, 34
Миланков М. 9
Милојковић М. 17
Милосављевић С. 17, 19
Миљковић Д. 6
Митровић М. 27
Михаиловић Д. 26
Младеновић Љ. 6
Младеновић С. 23, 27
Морача С. 8
Москаличук К. 30

Николић Д. 15
Николић М. 16
Николић М. Д. 17, 18
Николић З. 18
Новаковић М. 23

Орешковић В. 17
Остерман-Парац Б. 25

Павић М. 30
Пајић Е. 24, 29
Парац-Остерман Ђ. 31
Пасуљи З. 13
Петров Ђ. 14
Петровић З. 14
Пиљац И. 30
Пожлеп А. 7
Полићевић М. 26
Поповић М. П. 13
Поповић Љ. 29
Прибићевић С. 8
Пувачић Љ. 12

Ракић М. Ј. 13
Рафаели Д. (Raffaelli H.) 11. 34
Ристић М. 11, 12

Сафанов В. 24
Сољачић И. 24, 24, 25, 30, 30, 30
Спасеска Д. 14
Срђак М. 20, 20, 21
Станковић Р. 9
Стипановић Н. 25

Стојановић О. 10, 15
Стојковић С. 5
Ступица И. 20
Суботић Д. 11
Суљкановић М. 8

Тадих Т. 17, 19
Татић Ј. 8
Татић М. 12
Тодоровић М. Ј. 13, 13
Трајковић Р. 26, 28
Тралић-Куленовић В. 24
Туркаљ Д. 10
Тушкан М. 21

Ћук Љ. 33

Унгер З. 8
Ушћумлић Ш. 15

Фалкан, Б. фон (Falkai, B. von) 5
Фишер-Јакић Л. 24

Хађина Ј. 17
Хаџиахметовић М. 29
Храниловић В. 34

Церквеник Ј. 26
Цибулић В. 31

Чунко Р. 11
Чулаховић Б. 14

Џокић Д. 23, 23, 27, 28, 28

Шкрбић П. 9
Шкундрић П. 9, 9, 10, 10, 15, 15
Шпанић К. 10
Шуњка С. 16

**SECOND YUGOSLAV SYMPOSIUM ON
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF FIBRES
AND TEXTILE**

ABSTRACTS OF COMMUNICATIONS

SECTION A. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF FIBRES

A-1. FIBRE ENGINEERING — DEVELOPMENT TRENDS

Bela von Falkai

Bayer AG, Dormagen

In the introductory part of the paper a definition of the term fibre engineering is given. It is pointed out that this type of engineering, which represents a synthesis of polymer physics and processing technique, and the knowledge of applying fibres to elements of fabric manufacturing, makes it possible, at the same time, to obtain fibres of the required characteristics. Also, the development trends of various types of chemical fibres are discussed and using experimental data the achieved results and expected projections are commented.

A-2. DOMESTIC WOOL SCOURING AND TOPS PRODUCTION

M. Jovanović, Ž. Jovanović, S. Živković and S. Stojković

Wool research „Vunil“, Leskovac, and „Leskoteks“, Leskovac

In the study the industrial scouring conditions test results for domestic wools of the Ia, Ib and IIa classes, and their influence on the scoured wool quality are presented. The carding and combing test results and their influence on the tops quality are presented in the second part. The conclusion is that domestic wool needs determined conditions for scouring, carding and combing.

A-3. TESTING THE POSSIBILITY OF SUBSTITUTING SOME FOREIGN WOOLS BY DOMESTIC ONES FROM THE TERRITORY OF SR MACEDONIA

M. Bakalovska and K. Ljupčeva

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

First and second class wool from the territory of SR Macedonia and some foreign wools with similar characteristics were tested and some of the most characteristic physical and chemical parameters established. The results obtained have confirmed our assumption that substitution is possible.

A-4. SOME PROBLEMES CONCERNING THE THEORY OF ALPHA-BETA TRANSFORMATION IN WOOL FIBRES

D. Jakšić

V TOZD Textile Dep., Ljubljana

The changes of the X-ray pattern of wool fibres in the process of stretching are due to the form change of keratine from alpha to beta. Yet this theory cannot explain the mechanism of change of primary aggregates into pleated sheets that form beta-keratine. A different explanation of these X-ray pattern changes of wool fibres in the process of stretching is proposed. It is presumed that the beta-form is already present in unstretched wool fibre and that in the process of stretching only the degree of orientation grows, resulting in an intensification of equatorial reflexion at 0.465 nm that is a characteristic of the β -form. Besides, it is possible that some β -keratine is formed from the matrix in the process of stretching. This supposition is not in contradiction with the results of measuring the degree of crystallinity by two different methods. One is based on the equatorial reflexion at 0.98 nm which is common for both the α and β forms, while the other is based on the equatorial reflexion at 0.465 nm which is characteristic for the β -form and on the meridional reflexion at 0.514 nm, characteristic for the α -form of keratine. Both methods give practically identical results for the crystallinity.

A-5. APPLICATION OF DESCENDING PAPER CHROMATOGRAPHY TO CONTROL WOOL QUALITY

Lj. Mladenović, S. Lajšić and D. Miljković

Wool Institute „Vunil“, Leskovac, and Faculties of Science, Belgrade and Novi Sad

Damaged and undamaged wool of domestic origin was investigated by onedimensional descending paper chromatography. The qualitative and quantitative analysis of hydrolysed wool pointed to the possibility of applying this method to control the quality and the degree of damage of wool. It was shown that there exists a correlation between the fibre fineness, the usual wool quality parameter, and the content of various amino acids. The changes in the amino acid content may serve as a measure of the damage degree of wool caused by the action of various agents.

A-6. INVESTIGATION OF WOOL DEFORMATION AND THE INFLUENCE OF CORTEX CONTENT ON THE CURLINESS OF WOOLEN FIBERS

J. Goluža

COAL-UTI, Sarajevo

The dependence of elasticity upon elongation and pressure of domestic and imported woollen fibers, which are approximately of the same fiber fineness, was

investigated. An investigation of the content of ortho and para-cortex, the inter-cellular substance in the cross-section of fibers, was also carried out. On the basis of these investigations it was concluded that imported wool compared to domestic ones, had significant differences in structure, so that better physico-mechanical properties of the fibers were to be expected.

A-7. DESIGN OF EXPERIMENTS AND VARIANCE ANALYSIS FOR IMPROVEMENT OF REPRODUCIBILITY

B. Đukić

„Viskoza“, Loznica

The design of experiments is widely used in different kinds of applied research. The basic method for testing the effects of investigated factors and their interactions is the *F*-test. Its sensitivity, as is known, depends to a great deal on experimental error. It was shown that, using experiment design with different sources of error as the investigated factors, the structure of the experimental error could be determined. Based on this structure, the appropriate design of the final experiment was made so that its experimental error was remarkably reduced. This procedure, which was used for the investigation of the tyre cord spinning process, more precisely in measuring the tyre cord breaking strength as optimization criteria, could widely be applied.

A-8. EFFICIENCY OF SOME NEW CATALYSTS IN THE PROCESS OF ALKALICELLULOSE AGEING

V. Đorđević and A. Požlep

„Viskoza“, Loznica

The results of determination of the efficiency of some new, till now unapplied compounds, for accelerating the processes of the molecular degradation of cellulose in the viscose process for producing regenerated cellulose fiber are reported. The extent of the effect of hydroxylamine chlorohydrate, hydrazine, hydrazine sulfate, *p*-nitrophenylhydrazine, phenyldiazonium sulfate and α, α' -azo-bis-isobutyronitrile, in the concentration range 0.1 to 10% to the cellulose content in alkallicellulose, were investigated. The ageing path of alkallicellulose was determined with and without the presence of definite quantities of the investigated compounds, during the course of 24 h, and adequate curves of the ageing process of alkallicellulose were constructed. It was shown that alkallicellulose ages most rapidly in the presence of hydroxylamine chlorohydrate, hydrazine and hydrazine sulfate, somewhat more slowly in the presence of *p*-nitrophenylhydrazine, and that phenyldiazonium sulfate and α, α' -azo-bis-isobutyronitrile does not show a catalytic effect in the depolymerization process of cellulose. From the obtained results a conclusion was drawn that application of these new catalysts has in comparison to the application of cobalt and manganese salts, considering the specific process path of alkallicellulose ageing, certain practical advantages.

A-9. PRODUCTION PROCESS RESEARCH OF HIGH STRENGTH FIBER FROM SHORT FIBER BEECH PULP

S. Morača, M. Kajmaković and J. Tatić

„Incel“, Banja Luka

Results of the production process research of high-strength pulp fiber from short fiber beech pulp with an α -pulp content of 90—92%, with particular regard to spinning conditions are given. It is established that multi-stage drawing, if it is carried out under determined conditions and relations, has as a result a considerable increase in strength. The comparative results of fibre physical and textile characteristics obtained by the use of several modifiers are presented.

A-10. INFLUENCE OF THE MODIFIER TYPE ON THE SPINNING PROCESS AND RAYON TYRE CORD PROPERTIES

B. Đukić

„Viskoza“, Loznica

The production of cellulose fibres with improved physical properties, such as high wet modulus staple fibre and super rayon tyre cord, is based on the use of special substances which have to be added to viscose before spinning and/or to the spinbath. These chemicals are known as modifiers. It is shown that the replacement of viscose modifiers inevitably causes changes of many other process parameters. The spinning process stability and fibre physical properties, especially the break strength, are highly dependent on the modifiers used. So, a modifier change requires very detailed investigations.

A-11. ENERGY REDUCTION FOR THE PROCESS OF LYE REGENERATION IN THE COURSE OF VISCOSE PRODUCTION

S. Pribićević, Z. Unger, M. Suljkanović and L. Đakonović

*Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad, Institute Sodaso, Tuzla
Faculty of Technology, Tuzla, and Salt Works, Ulcinj*

The regeneration of circulating solutions was carried out by evaporation, sulphate separation and heating. In the scope of the same technological procedure, thermo-compressive regeneration is suggested, including all the mentioned stages. Energy consumption in this case is about twice less than in the process in use today. This new process has been evaluated in collaboration with the LURGI Company.

A-12. A METHOD FOR EVALUATING YARN FLAMMABILITY

D. Jocić, R. Jovanović and P. Škundrić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The initial part of the paper presents the basic flammability parameters: flame acceptance time, burning, glow, burned surface and appropriate burning rate (which is determined by the so-called vertical test) and oxygen index. Both these methods have up to now been used only for twodimensional samples. As it is necessary to have a derived method in the course of production which enables the following of the processing efficiency in the fiber without the need of producing larger quantities of fabric and without processing the fibers into finished products, the development of such a method was attempted. A method was derived that enables the measuring of the above mentioned flammability parameters of yarn. The method was checked on a large number of samples and it is shown that the oxygen index and other flammability parameters can be measured on a sample in the shape of a filament or short fiber which is shaped as a test standard in order to achieve measurement accuracy.

A-13. FLAME RETARDANT VISCOSE RAYON

R. Stanković

„VISKOZA-RAZVOJ“, Belgrade

A flame retardant for viscose rayon, Sandoflam 5060, was studied. It was shown that this flame retardant dispersion incorporated in the viscose before spinning, lowered the flammability of the fibres considerably. This effect withstood laundering. The optimal quantity of the additive and its influence on the mechanical properties, whiteness and colour of the fibres were determined. Sandoflam 5060 was compared to liquid fire retardants based on TDBPP, studied in our previous work. Flame retardant development and their present state are also mentioned.

A-14. THE POSSIBILITY OF MANUFACTURING POLYPROPYLENE FIBERS OF LOWERED FLAMMABILITY

R. Jovanović, S. Bukvić, P. Škundrić, M. Milankov and P. Škrbić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, University, and ITES-Lola Ribar, Odžaci

The possibilities and conditions of manufacturing polypropylene fibers of decreased flammability by adding various types of additives, using the powdering technique, were investigated. The procedure for industrially obtaining of polypropylene fibers of lowered flammability was developed in the plant ITES-Lola Ribar, Odžaci. The obtained fiber, regarding its physico-mechanical and technological properties, was not significantly different from the unmodified polypropylene fiber. The oxygen index of the obtained fiber is greater than 26.5.

A-15. INVESTIGATION OF THE STABILITY OF FLAMEPROOFING ON POLYPROPYLENE FIBRES

S. Bukvić, R. Jovanović and P. Škrbić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The effects of flameproofing of textile materials, obtained by processing textile may be unstable, partly stable or stable, depending on the way of applying the flame retardant additives and on their type. In this paper the changes in the limiting oxygen index before and after dry cleaning, laundering and artificial ageing of polypropylene fibres of reduced flammability, produced by the Industry of Textiles and Synthetics ITES-Lola Ribar, Odžaci, were investigated. The achieved retardant level is very durable (changes less than 0.7%) even after multiple laundering, dry cleaning and artificial ageing.

A-16. TOXICITY OF COMBUSTION PRODUCTS OF TEXTILE FIBRES

O. Stojanović, R. Jovanović, N. Kobilarov, S. Maletić, P. Škundrić and Đ. Kosanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In the thermal degradation of textile fibers there are various products depending on the fibres themselves and on the degradation conditions. The toxicity of the degradation products of textile fibres mostly depends upon the presence of HNC, HCl, CO, NH₃, H₂S, SO₂, nitrogen oxides, etc., which in a large number of cases depends on the type and quantity of additives present. A method for determining the content of gaseous fibre combustion products was derived and an analysis of a large number of different types of fibres was made. A detailed investigation of the toxicity of the combustion products of polypropylene fibres of decreased flammability was carried out.

A-17. POLYESTER SPINDYEING

D. Turkalj and K. Španić

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb, and Incel-Poliester, Banja Luka

This report is concerned with various possibilities of polyester spindyeing such as the „condensation“ procedure, „injection“ procedure, „dry“ procedure and „wet“ procedure. The dye characteristics are listed for every kind of dyeing. Then the advantages and disadvantages of every procedure in relation to existing procedures are given.

A-18. OLIGOMERS IN DOMESTIC FIBRES

R. Čunko and D. Raffaelli

*Institute of Textile and Clothing, Faculty of Technology, Zagreb
University, Zagreb*

Short-chain molecules, oligomers, although present in PES fibres in small quantities (1.5—2.0%), often cause difficulties during processing and are therefore a subject of numerous scientific investigations, especially in recent works. With the more widespread production of domestic PES fibres, the need emerged for the investigation of that problem in domestic fibres. Applying the methods of gravimetric and UV-spectroscopic analyses, to some extent modified in our laboratories, the quantities of total and surface oligomers in the fibres Belira and Maklen have been defined. Migration of the oligomers from the inside of the fibre to its surface during the process of hydrothermal treatment was examined. It is stated that the quantities of total and surface oligomers in the examined domestic fibre samples (Belira and Maklen) are within the same quantity values as given by the world-known producers (Diolen and Trevira). However, a more detailed observation of the migration of the oligomers from the inside of the fibre to its surface, of the examined samples, have shown that different and more intensive processes of migration exist in domestic fibres.

A-19. INVESTIGATION OF THE ORIENTATION IN PETF FILAMENTS BY IR SPECTROSCOPY

D. Subotić, M. Ristić and Z. Grujić

Incel — Polyester, Banja Luka

An increase in the degree of orientation in a polyethyleneterephthalate (PETF) filament was followed by the extinction increase of corresponding IR peaks. Using IR spectroscopy and based upon the results of earlier works, a relation was sought out between conformation and crystallinity. A dependence between the drawing degree and orientational degree of Belira PETF filaments was also investigated.

A-20. CORRELATION BETWEEN THE FINENESS OF INDIVIDUAL FILAMENTS AND POLYESTER MULTIFILAMENT CHARACTERISTICS

J. Bastijančić

Incel-Polyester, Banja Luka

The physical properties of polyester multifilaments with different degrees of fineness of individual filaments, produced under the same spinning and drawing conditions, were studied. The various degrees of fineness of individual filaments were produced by changing the multifilament fineness and the number of spinner holes. The aim of the work was to achieve desired properties by applying the found dependences on poly(ethyleneterephthalate) multifilaments.

A-21. CONVERSION OF A MAGNETIC SPINDLE TEXTURIZING MACHINE TO A FRICTION TEXTURIZING ONE

M. Ristić, M. Tatić and Lj. Puvačić

Incel-Polyester, Banja Luka

Development of the rapid spinning technology of polyester filaments has enabled an increase in the spinning speed from 1200 m/min to 300—400 m/min. The texturising speeds were limited to a maximum possible number of 800,000 RPM. The application of a frictional unit made it possible to increase the texturising speeds three to four times. It is possible to convert the existing machines to friction texturising ones without great investment and the speed is doubled. Such a conversion of a Scragg SDS machine is described in this paper.

A-22. DETERMINATION OF OPTIMAL DRAWING CONDITIONS FOR GLASS FIBRES

R. Aleksić and M. Jančić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of the process variables on the drawing of uniform diameters depends on the drawing technique. Using the technique of drawing fibres from a rod, in order to increase the experimental efficiency, the mathematical statistical method was used. With a second order rotation plan, a mathematical model was developed which was used to obtain fibre drawing conditions by using canonical analysis.

A-23. INFLUENCE OF THE DEGREE OF ELONGATION ON THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF TEXTURIZED POLYAMIDE 6

R. Jovanović and A. Lučić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Elongation is a phase enabling the obtainment of filaments of definite structure and physico-mechanical properties. Changes were followed on Polyamide 6 elongated to three different degrees of elongation and texturized by the process of false spinning. The influence of the degree of elongation was followed by the changes of physico-mechanical properties, unevenness, voluminousness, elasticity, dye sorption, average orientation and degree of crystallinity. The degree of crystallinity and orientation of the crystalline regions were determined by the X-ray wide angle method. The average orientation was shown by double refraction.

A-24. THE CHANGE IN END GROUP CONTENT IN POLYAMIDE FIBRE PRODUCTION AND PROCESSING

R. Jovanović and D. Jovanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The content of end carboxyl and amino groups in polyamide fibres is determined by the means of obtainment and by the processing technology, so that it is different for different types of fibres. Also in the processes of consequent polymerization and degradation, the content of these groups changes during various processing phases to which polyamides are exposed. Knowing the content of these groups, which are responsible for the reactions of polyamides, and their changes during particular phases of the process, can provide various important information about the processes themselves and about the properties of the fibres. The method of conductimetric titration, which proved most convenient for these purposes, was used to determine the end group content. The end group content was investigated for many types of polyamide fibres and polymers during the drying process.

A-25. INFLUENCE OF THE DRYING TIME OF POLYCAPROLACTAM ON THE EVENNESS OF DYED KNITTED FABRICS

N. Koro, J. Zdravković, M. Popović, B. Đurić and M. Todorović

„Printeks“, Prizren, Educational Centre for Textile and Leather, Belgrade, and Industry of Synthetic Fibres, Prizren

The investigations were carried out on knitted fabrics of the type sharmes, satin and velour manufactured from filaments made of polycaprolactam. The knitted fabrics were dyed with acidic dyes in three shades and the influence of various parameters was followed such as the drying time of polycaprolactam, the dye concentration, dyeing temperature and time. The denoted parameters have an influence on the dye evenness, especially for the velour type of knitted fabric.

A-26. INFLUENCE OF THE DRYING TIME OF POLYCAPROLACTAM AND THE KNITTING PARAMETERS ON THE QUALITY OF KNITTED FABRICS

N. Koro, Z. Pasulji, M. Rakić and M. Todorović

„Printeks“, Prizren, Educational Centre for Textile and Leather, Belgrade, and Industry of Synthetic Fibres, Prizren

The influence of knitting parameters on knitted fabrics of the type sharmes, satin and velour manufactured from filaments made of polycaprolactams of different drying times on the quality of the knitted fabrics, were investigated. The knitted fabric was manufactured at different knitting rates and base tightnesses. The denoted parameters have an influence on the quality of the knitted fabric. At the same time the intensity and evenness of the dyed and investigated knitted fabrics were controlled.

A-27. POLYAMIDE FIBERS IN THE CARPET INDUSTRY

B. Čulahović

LO Carpet Weavery, Ilidža, Sarajevo

The use of polyamide (PA) fibers in regard to other synthetic fibers in the production of carpets and textile floor coverings was discussed. Special attention was paid to the characteristics of modified polyamide fibers (differentially dyeable and antistatic types) and also to fibers that have decreased soiling capabilities. Through experimental results the processing of carpets against soiling and flammability were discussed. The results of the influence of floor covering construction on flammability were also presented.

A-28. EFFECT OF ALIPHATIC ALCOHOLS ON THE PROPERTIES OF THE ACRYLIC FIBER MALON

B. Mangovska and Đ. Petrov

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

Malon fiber was treated with aqueous solutions of methanol, ethylene glycol, glycerine and butanediol of known concentrations at different temperatures and a bath modulus of 1:15. Standard methods were used to determine the mechanical properties, dyeability and thermal stability. Some transformations in amorphous regions and processes completed at the supermolecular level or in parts that bond separate structural elements are believed to take place. Negligible changes in mechanical properties and notable changes in dyeability and thermal stability were found, depending on the nature of the alcohol.

A-29. MACROKINETICS OF PAN FIBRE THERMAL DECOMPOSITION

D. Spaseska, Z. Petrović and M. Bakalovska

*Institute of OHIS, — Skopje, Faculty of Technology, Novi Sad, and
Faculty of Technology, Skopje*

By means of different thermal analysis measuring techniques, a macrokinetic analysis of PAN fibre thermal decomposition was made. A PAN fibre with a defined „biography“ was thermally treated in the temperature region from 25 to 400°C, when classical kinetic parameters of destruction were identified and the mathematical equation of PAN fibre thermal decomposition given.

A-30. INVESTIGATION OF CHANGES IN FIBERS IN CARBONIZING PROCESSES

P. Škundrić, R. Jovanović, Š. Ušćumlić and D. Nikolić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In the processes of obtaining carbon fibers the phases of oxidative and thermal degradation of the initial polymer and the reaction of carbonizing stand out. Changes in various phases are followed by scanning electronic microscopy and elemental and thermogravimetric analysis. The thermochemical interpretation and mathematical correlations of the thermal degradation of the initial polymer and its carbonization were demonstrated using as examples polyacrylonitrile and cellulose fibers.

A-31. INVESTIGATION OF POSSIBLE CHEMICO-TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR REGENERATING, CLEANING, REMOVING AND DESTROYING TECHNOLOGICAL WASTE MATERIAL IN THE PRODUCTION OF PES FIBERS

P. Škundrić, R. Jovanović, O. Stojanović and Đ. Kosanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Possibilities of solving the problems of regenerating, removing or destroying solid and liquid waste materials appearing in the production of polyester fibers was analysed. It was shown that the regeneration and use of waste material is the optimal solution regarding the maintaining of a raw material base, energy and environmental protection. But regarding the economic feasibility of various propositions, a solution should be sought in the development of organized institutions that would, with interested companies, work on the problem of using technological waste material in the production of synthetic fibers.

SECTION B. MECHANICAL PROCESSING OF FIBRES

B-1. INVESTIGATION OF THE SPINNING OF REGENERATED WOOL TO WOOLLEN YARN

M. Broncelj

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

Wool secondary raw materials are defined according to their technical composition and their technological processing. According to these criteria these raw materials are divided into four basic groups: Shodi, Tibet, Mungo and Alpaka. Using stapel diagrams and spinning-technological requirements that condition the construction of woollen yarn, the percentage of those fibres which are firmly spun into the construction of these woollen yarns, is determined.

B-2. INFLUENCE OF THE STEAMING PROCESS AND RELAXATION TIME ON THE CHANGE OF SOME PROPERTIES OF WOOLLEN YARN

S. Šunjka

Junior Technical College, Belgrade

The constant tendency of all producers is to obtain yarn with optimal properties. The achievement of this goal above all else depends on the complex knowledge of the influence of various parameters upon fibres as the basic structural units of yarn and their transformation to yarn. In this paper the influence of the steaming phase, as one of the parameters, on the changes of some properties of woollen yarn: change in the humidity content, tension change and elongation change, etc., was investigated.

B-3. OE TECHNOLOGY OF MAN-MADE FIBRES

M. Nikolić

Faculty of Technology, Ljubljana University, Ljubljana

Analysed are the technology and the difficulties that arise during the OE (open end) spinning of synthetic fibres. The possible ways of prevention of these difficulties are discussed.

B-4. THE SURFACE ABRASION OF COTTON FABRIC MADE OF OPEN-END YARN

S. Milosavljević, S. Lukić and T. Tadić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Junior Technical College, Belgrade

Plain weave cotton fabric made of open-end yarn was abraded to different extents on a Taber Abrader Tester. Physico-mechanical and microscopic studies of selected samples after different phases of production revealed that progressive chemical treatment reduced their abrasive resistance. The influence of the abradant surface nature, as well as of the type of abrasive stresses, were also investigated.

B-5. A MATHEMATICAL MODEL OF MECHANICAL DEGRADATION AS A DEPENDENCE OF THE FINENESS AND THE TENSION OF THE WARP

M. D. Nikolić, R. Ljubojević and M. Milojković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Parameters in technological processes have very important influence in fabrics production on the efficiency of the process and on the quality of the product. On the basis of that influence the weaving optimum was determined through the measuring of the tension forces on classic and modern (nonshuttle) looms with different finenesses. The obtained results were arranged according to the Box-Wilson model of the 2² type. Thus, a connection was established between mechanical degradation, the tension and fineness of the warp. Such a mathematical model provides planning of the experiment.

B-6. RESEARCH ON THE DEPENDENCE OF WARP STRAIN AND THE PHYSICAL QUALITY OF THE WEFT IN WEAVING

V. Orešković and J. Hadina

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

The loom machine Picanol is brought into examining condition and equipped with a warp motion measurer and pick counter and a warp strain measurer. A series of wefts from the thickest to the most delicate ones was woven. The measurements of the warp strain, the length of warp motion, the number of picks and warp after weaving are different. This shows that the warp strain is stabilized after a certain number of picks on higher and higher levels, according to the roughness of the weft with more length of the warp unwrapped and interwoven. Another experiment with a different raw material but the same yarn count of the weft showed that a stiffer and harder material (cotton) requires from the warp governing more warp in the crossing point, than soft and supple woollen material. In this case

the warp governing is also adjusted according to various interweaving to higher or lower level of warp strain. The presented research proves that the warp negative let off motion cannot keep a constant warp strain if the weft yarn count is varied. It works self adjusting according to the requirements of interweaving in the crossing point.

B-7. MATHEMATICAL AND GRAPHICAL MODELS OF THE DEPENDENCE OF INTERWEAVING THE WARP AND WEFT ON LINEAR DENSITY AND FINENESS

M. D. Nikolić, R. Ljubojević and Z. Nikolić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Theoretical expressions for interweaving the warp and weft do not include to a sufficient degree the influence of the fineness of the warp and weft, and linear density of the fabric. Therefore, experimental examinations were performed in order to determine the interweaving taking into account the given parameters. A series of mathematical and graphical models were drawn on the basis of experimental results. The best calculation of interweaving the warp and weft was made with real parameters using the elimination system.

B-8. CONTRIBUTION TO THE STRUCTURE OF FLAT KNITTED FABRICS

B. Kolundžić

Junior Technical College, Belgrade

To calculate the mass per square meter of a knitted fabric according to known theories, four elements (parameters) are necessary: the number of wheels and courses, the length of yarn needed for a loop, and the fineness of yarn used for knitting. This new theory offers a possibility to calculate quite precisely (exactly) the mass of a flat knitted fabric per square meter knowing only three parameters chosen freely. It is further possible to calculate quite precisely the fourth parameter knowing the remaining three. Using only the number of courses and wheels it is possible to calculate exactly the yarn length necessary for a loop, as it is a complex function of the wheel and course numbers. This relation results since any knitted fabric comes to an equilibrium according to exactly fixed and defined laws. These possibilities have quite considerable industrial (practical) applications and are also very important for further theoretical investigations.

B-9. THE INFLUENCE OF THE YARN GEOMETRIC CHARACTERISTICS ON THE KNITTED FABRIC PROPERTIES AND THE STRUCTURE

S. Matić, R. Ljubojević and E. Bešliagić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Interplet Textile Factory, Brčko

The geometric characteristics of knitting yarn were examined. The structural elements of knitted fabrics were correlated on the basis of yarn characteristics and the properties of knitted structures. The structural parameters of the knitted fabric were expressed with cover factors and coefficients of the knitted goods. The examinations were done on knitted fabrics with different structures and different compositions. The influence of the yarn geometric characteristics and structure type on the knitted properties were examined. The connection between yarn characteristics and the properties of the knitted structures was established.

B-10. PERFORMANCE OF OPEN-END AND RING YARNS IN KNITTED FABRICS

S. Milosavljević, T. Tadić and T. Živković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Single-jersey knitted fabrics are very prone to shrinkage and distortion; much of this distortion arises from the residual torque in the yarn. This residual torque depends on the twist multiply, yarn count and fiber type, as well as the manner and extent of fabric relaxation. Because of the tendency of open-end yarn to be weaker, bulkier and more even than ring yarns, it was thought to be of interest to investigate the relative behaviour of ring and open-end yarns in single-jersey knitted fabrics. Experiments have been carried out in which open-end and ring yarns of two counts were knitted, treated, tested and compared. It was evident that properly relaxed open-end yarn makes a fabric with good appeal, reasonable shrinkage and acceptable strength and abrasion resistance, but the behaviour of knitted fabrics could not be directly related to the yarn properties, depending to a great extent on the knitted fabric construction.

B-11. THE INFLUENCE OF THE STRUCTURAL PARAMETERS ON SOME PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF KNITTED FABRICS

S. Matić and M. Đaković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The structural parameters of knitted fabrics were examined and in connection with that, the physical and mechanical properties of the knitted goods were studied. The investigations were carried out on knitted fabrics with different structures and different compositions for determining the dependence between the charac-

teristic parameters (loop length, loop width and height, and yarn fineness) and some physical and mechanical properties of the knitted goods. The functional dependence between the structural parameters and some essential properties of knitted fabrics were found. The possibility of anticipating some properties of knitted fabrics in connection with structural parameters and the known properties of the yarns and fabrics were established.

B-12. MATHEMATICAL MODELS FOR THE GEOMETRIC CHARACTERISTICS OF PLAIN KNITTED FABRICS

S. Matić and R. Ljubojević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Mathematical models for the geometric characteristics of plain knitted fabrics were done on the basis of the yarn properties and the characteristics of the knitted structure. On the basis of the experimental data of the yarns and fibers, and knitted structure, parameter models for the knitted fabrics were formed. Determination of the coefficients and constants were done by regression analysis.

B-13. THE „ROBBING BACK“ PHENOMENON, A FUNDAMENTAL FACTOR INFLUENCING THE KNITTED LOOP

I. Stupica and M. Srdjak

Faculty of Textile, University of Ljubljana, and Junior College for Textile and Clothing, University of Zagreb

A manifestation little known in practice was investigated: the loop length in the fabric is always considerably smaller than the theoretical length of the fabric used in loop formation at the knitting point. The final loop length in a relaxed fabric depends on the position of the cam setting, input tension of yarn, friction, shape of cam and take-down weight of the fabric. The changes of loop length caused by different input tensions are primarily the consequence of the „robbing back“ phenomenon. Wool yarn was used for experimental sets that were made under input tensions of 3.5, 6, 9 and 12 cN. The development of tension in the knitting zone was calculated for different input tensions by means of the Euler formula $T_2 = T_1 e^{u\alpha}$. The tensions caused by the take-down weight were calculated in the same way. Thus two curves were produced the intersection of which indicates the position of maximum tension in the knitting zone. In the conclusion it is pointed out that the loop length formed the loop at the position where maximum tension is achieved, corresponds to the theoretical loop length explained by the „robbing back“ phenomenon.

B-14. THE INFLUENCE OF KNITTING PARAMETRES ON WOOL INTERLOCK FABRIC

V. Mališ, Z. Vrljićak and M. Srđak

„Krateks“, Krapina, Faculty of Technology, Zagreb, and Junior College for Textile and Clothing, Zagreb

The experimental sets from wool yarns lubricated in different ways were made on an interlock machine. From these yarns different structures of fabric were produced. For each of the yarns the input tension and position of cam setting were changed. The investigation concerned the measuring of vertical and horizontal density, yarn length for one loop as well as mass of one square metre of fabric. The fabric relaxation was analysed at time intervals. The results imply that the input tension essentially influences the change of fabric structure. The change in vertical density is evident, whereas the horizontal density remains essentially unchanged. The investigation concentrates on the fabric structure and not on the physical qualities. The influence of the fabric parametres on the working process and economy of production was analysed.

B-15. APPLICATION OF DIMENSIONAL ANALYSIS WITH REGARD TO THE TAKE DOWN WEIGHT

M. Srđjak

Junior College for Textile and Clothing, Zagreb

The take-down weight on a machine with a take-down pneumatic mechanism was analysed in detail. In order to ensure better organization of the experiment and achieve more universal results dimensional analysis of the phenomenon was performed. The presentation of physical quantities taking part in the experiment made it possible to form a large number of dimensionless π parametres, but for practical application only three were used: π_1 , π_2 and π_3 . The take-down weight was measured by means of a Wheatstone bridge, whereas micromanometers were used in measuring the velocity of air flow and fall of static pressure. Three lengths of fabric were investigated both in untwisted and twisted condition. The investigations testify that the take-down weight of a fabric depends mainly on the length of the fabric as well as on the fabric condition.

B-16. SOME EXPERIENCES IN THE APPLICATION OF MAKLEN FIBRES IN CARPET PRODUCTION

M. Tuškan

CI „Proleter“, Zrenjanin

The behaviour of the domestic polyester fiber Maklen in the production of tafting carpets is discussed. For this purpose a mixture of 60% Maklen and 40% cel fiber from which yarn of 60 tex, according to the halfcombed system of spinning,

was used. The behaviour of this yarn was followed in the manufacturing of tafting carpets of various characteristics (base density 31.5/10 cm and 39.5/10 cm and number of punctures 50/10 cm or 34/10 cm). The raw material was dyed piecewise. Through a discussion of carpet quality parameters an opinion of the behaviour of Maklen fiber in carpet production was given.

B-17. THE STATE AND DEVELOPMENT POSSIBILITIES OF CARPET PRODUCTION

M. Martinov

CI „Proleter“, Zrenjanin

Using data of carpet production in the world and the development trends of the manufacturing technology, the state and development possibilities of the Yugoslav carpet industry are discussed.

SECTION C. TEXTILE AUXILIARIES AND FINISHING

C-1. NEW TRENDS IN TRANSFER PRINTING AND ITS POSITION IN THE YUGOSLAV TEXTILE INDUSTRY

D. Džokić and M. Novaković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Nitex, Textile Industry, Niš

Transfer printing in the last few years has obtained significant importance in textile printing in the world. Vapour phase printing dominates in this field of transfer printing, but due to limitation in fabric selection, the research of printing possibilities of natural fiber fabrics has been stimulated. In recent years new methods have been developed such as melt transfer, film release, pretreatment methods as well as the migration transfer method. In this work the theoretical concept and characteristics of transfer printing methods are discussed as well as the position of transfer printing in the Yugoslav textile industry.

C-2. NEW CHEMICAL AGENTS AND THEIR REACTION CHARACTERISTICS IN THE FINISHING OF TEXTILE FABRICS

D. Džokić, B. Ilić and S. Mladenović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, Junior Textile College, Belgrade, and Faculty of Technology, Leskovac

Chemical finishing of cotton fabrics and blends, containing cotton (cellulose) fibers, is based on several fundamental chemical reactions. The changes in fabric properties due to chemical modifications may give positive as well as negative effects. The effects achieved in finishing depend on the chemical constitution of the applied agents, as well as on numerous factors in the finishing process. In the last few years new finishing agents have appeared and their reaction characteristics are also discussed.

C-3. THE CHEMILUMINESCENT EFFECT AS A PARAMETER FOR MEASURING THE OXIDATION ACTIVITY OF TEXTILE BLEACHING SOLUTION

E. Erlač, I. Soljačić, V. Safonov and E. Pajc

Textile High School, Varaždin, Moscow Textile Institute, and Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

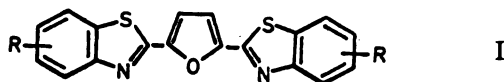
Measurements of the oxidation activity of a textile bleaching bath by the chemiluminescent method at pH 10.0—10.5 have shown to be very reliable. In this work the measurements were extended to an alkaline range from pH 7 to 12.6, at different temperatures and in the presence of small quantities of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions. The results indicate a possibility of applying this method for a fast control of peroxide concentration during the process of textile bleaching.

C-4. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POTENTIAL OPTICAL BRIGHTENERS

V. Tralić-Kulenović, L. Fišer-Jakić and B. B. Karaman

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

As part of our investigations on potential optical brighteners some new substituted 2,5-bis-(2-benzothiazolyl) furans (I) ($\text{R}=\text{CH}_3$, OCH_3 , NO_2) have been synthesized and the fluorescent properties studied. We have recorded the UV absorption and fluorescence emission spectra in ethanol and acetic acid solutions and measured the relative fluorescence in solutions of various concentrations as well



of adsorbates on paper. It was found that compounds I ($\text{R}=\text{H}$, CH_3 , OCH_3) show fluorescence and exhibit two absorption maxima in the wave length range between 400 and 475 nm. On the contrary, the nitro compound ($\text{R}=\text{NO}_2$) was not fluorescent. Such an effect of the nitro group is fully in agreement with the literature data.

C-5. THE INFLUENCE OF OPTICAL BRIGHTENER CONCENTRATION ON THE FLUORESCENCE AND WHITENESS OF WOOL AND POLYAMIDE FIBRES

A. M. Grancarić and I. Soljačić

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

Wool and polyamide samples were treated by several different types of optical brighteners in a wide concentration range. The methods of exhaustion and impregnation were used. The application of very large concentrations of coumarin and

pyrazoline derivatives caused a decrease in whiteness. Coumarin derivatives particularly exhibited a concentration quenching of fluorescence, while the concentration quenching of fluorescence by pyrazoline derivatives was much smaller or negligible. The decrease in whiteness and quenching of fluorescence in most cases was regular and could be shown by the Stern-Volmer equation. Stilbene derivatives in high concentrations caused no decrease in whiteness nor fluorescence quenching suggesting a possible interaction of optical brighteners and particular groups of wool or polyamide fibres. In this case addition compounds are probably formed contributing to fluorescence.

C-6. FLUORESCENCE STUDIES ON POLYESTER FABRICS IN DISPERSIVE DYES

N. Stipanović and I. Soljačić

Textile Combine, Zagreb, and Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

The influence of the fluorescent dispersive dye concentration on fluorescence in water dispersion and adsorbates on PES fabrics was investigated. The thermoset dyeing method, as well as the exhaustion method at high temperature were employed. The fluorescence intensity, remission spectra and chromaticity points were recorded. An increase in the fluorescent dispersive dye concentration was found to cause the quenching of fluorescence in dispersions. However, on adsorbates this phenomenon was accompanied by a bathochromic shift of the remission maximum. A bathochromic shift of the chromaticity points on a CIE diagram was noticed. Concentrational fluorescence quenching according to the Stern — Volmer formula was also presented.

C-7. INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF PROCESS VARIABLES ON DYESTUFF REACTIVITY

Dj. Osterman-Parac, J. Jovanović-Kolar and N. Koprivanec

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

The behaviour of the reactive centre of some reactive dyestuffs toward protein fibres was studied. According to that, it would be necessary to confirm the chemical constitution of the reactive dyestuff, as well as the physico-chemical structure and histological constitution of the protein fibres. In this paper the possibility of fixating reactive dyestuffs of the 2,4-difluoro 5-chloropyrimidine, α -Br-acrylamide and N-methyltaurineethylsulphone type was studied, as well as the dependence of the pH value, temperature of fixation and time for cold dyeing. Dyestuffs which contain anthraquinone were taken to assure minimal influence of the chromophore on the interaction between the dyestuff and fibre during comparative analysis.

C-8. DYEING OF PES/WOOL FABRIC AT 120°C

M. Polićević and D. Mihajlović

„Centrotekstil“ — Textile Institute, Belgrade

The well known single-bath dyeing procedure of PES/wool blends at temperatures over 106°C can be used only if wool is protected by a suitable agent. Until 1976, it was mainly formaldehyde which enhanced the heat stability of natural fibres by crosslinking the ionizable chemical groups in wool. Auxiliary dyeing agents more effective and stable than formaldehyde have been discovered recently. Their efficiency was investigated at temperatures between 98 and 120°C, checking the degree of wool degradation by standard chemical and physical methods. Investigations encouraged the single-bath dyeing of PES/wool fabric at 120°C. Such a procedure has considerable economic advantages and is more suitable regarding environmental protection, due to a lesser water pollution.

C-9. AN ESTIMATE OF INDUSTRIAL TRANSFER PRINTING

J. Cerkvėnik

Gorenjska Spinning Mill, Škofja Loka

In this paper the results of transfer printing obtained in the plant Gorenjska predilnica, Škofja Loka, are discussed.

C-10. THE INFLUENCE OF THICKENER ON THE CAPABILITY OF BONDING THE DYE TO THE FIBER

R. Trajković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

A fabric produced of pure natural silk is printed with acid dyes. The paste is prepared with thickeners of different origins. The dye is fixed by steaming and the content of fixed dye is determined on samples printed with thickeners on the basis of sea weed, starch and modified starch. It is confirmed that the content of fixed dye depends on the type of thickener and degree of wetness of the fabric which is being steamed. The printing conditions are not reflected to a great extent on the fastness of the printed samples.

C-11. FORMULATION OF DYEING RECIPES BY THE KUBELKA-MUNK RELATIONSHIP

D. Džokić and N. Ljubotenski

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Textile Industry, Štip

In the rapid and exact matching of an original dyeing pattern various graphical and computing methods can be employed. The formulations of dyeing recipes in our work were determined by means of the Kubelka-Munk relationship and the results were experimentally tested.

C-12. METHODS OF DETERMINING THE DYEING DIFFERENCES OF TEXTILE MATERIALS

M. Jovanović

Wool Institute „Vunil“, Leskovac

The paper deals with simple methods for determining dyeing differences which are now being carried out in a subjective way. The Simon Gudvin, Adams-Nikerson and DIN. 6164 graphical methods and their practical range of application were investigated. The X , Y and Z values were measured on an Elrepho-Opton colorimeter with three measuring dyeing filters.

C-13. DETERMINATION OF PARAMETERS FOR AN ISOREACTIVE DYEING SYSTEM

M. Mitrović and S. Mladenović

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

Basic dyeing parameters, such as temperature and time are significant in theoretical and practical considerations of a dye-fiber system. An isoreactive system is analysed regarding the determination of data which define the time-temperature program of a dyeing process. In this work a program for the determination of an, isoreactive dyeing system is defined as well as the kinetic model of dyeing and a relation between the rate of dyeing and temperature.

C-14. DETERMINATION OF PARAMETERS IN THE FINISHING PROCESS OF FABRICS FOR TECHNICAL USE

D. Džokić, B. Vasić and J. Kelava

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Chemical Industry „Balkan“, Belgrade

Modern industrial production and everyday technical needs demand the use of specially impregnated fabrics with definite properties. In this work the

production parameters of selfadhesive fabrics have been studied, as well as their exploitation characteristics. The laboratory investigations of adhesive formulation and industrial experiments shown that fabrics of some natural and synthetic fibres with definite characteristics can be used for this production.

C-15. THE INFLUENCE OF CERTAIN OPERATIONS IN THE COURSE OF WOOLLEN FABRICS PRODUCTION ON THE EFFECT OF FIBER MOTHPROOFING

R. Trajković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The content of Mittin FF hc on woollen fibres decreases during the course of the production process to the final product. Operations and factors are established that to the largest degree reflect the decrease of the Mittin FF hc content during the course of the production of fabrics by the woollen and worsted treatment. The possibilities of decreasing the content of Mittin FF hc are considered by the modification of some operations.

C-16. FLAME RETARDANT TREATMENT OF COTTON FABRICS WITH PHOSPHORUS COMPOUNDS

D. Džokić, D. Biševac and D. Aćimov

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University and Cotton Textile Industry, Belgrade

Cotton fabrics of different characteristics were treated with flame retardants in order to determine their flame resistivity. The presence of nitrogen compounds on the fabric can also influence the effect of the retardants, therefore the effect of these components on inflammability, burning and glowing have been studied. Other values of interest for the wide application of flameproofed fabrics were examined.

C-17. SOME EXPERIENCES IN THE FLAMEPROOFING OF WOOL BY TITANIUM COMPOUNDS

M. Hadžiahmetović

COAL-UTI, Sarajevo, Centre for Research and Development of CI Titeks, Visoko

Woollen blankets were processed against flammability by the Zipro procedure with potassium fluorotitanate. The processed blankets remained soft to the touch and kept all of their physico-chemical properties. They also satisfied the vertical ignition test. On the processed material some side effects were noticed that occur during the flameproofing of woollen blankets and they are also discussed.

C-18. ZEOLITE APPLICATION IN DETERGENT FORMULATIONS**V. Mijović and Lj. Popović***Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade*

The production of detergents with a decreased content of sodium tripolyphosphate is very important from the ecological point of view. As an ingredient that can be used as a substitute for sodium tripolyphosphate, sodium-aluminium silicate, zeolite A, has shown desirable properties. The possibility of the degree of substitution of sodium tripolyphosphate by zeolite A in a detergent composition was investigated. The substitution influence on the washing effect, redistribution, incrustation and change of the fabric mechanical properties after multiple washing was studied.

C-19. A CONTRIBUTION TO UNDERSTANDING THE BIODEGRADATION OF SOME TENSIDES IN NATURAL CONDITIONS**E. Pajc, Dj. Vasić-Rački, M. Meštrić and A. Lažeta***Faculty of Technology, Zagreb, and „Textile“, Zagreb*

The possibility of applying the catalytic activity of Na-polyphosphate, dodecylbenzenesulfonate and hexadecanesulfonate on the decreasing concentration of dissolved oxygen in natural waters was examined. The presence of tensides was measured by the chemiluminescent method. It was found that their effect in natural conditions is the same as for bioluminescence, and is equivalent to the concentration and the degree of biodegradation of tensides.

C-20. THE ANALYTICAL INVESTIGATION OF TENSIDES IN TEXTILE**N. Paić, I. Soljačić and G. Kanaet***LIO, Textile Industry, Osijek, and Faculty of Technology, Zagreb University Zagreb*

Quantitative analytical methods for trace determinations of tensides in cotton and polyamide fabric after rinsing were investigated and the quantities of tensides rinsed from the fabric after one to five washings were determined. For the determination of the nonionogenic tenside (nonylphenolpolyglycoether containing 65% EO) a modified colorimetric method using cobalt nitrate was applied. Determination of the anion-active tenside (sodium dodecylbenzene sulphonate) was carried out using either the Longwell-Maniece colorimetric procedure or two-phase volumetric titration with a mixed indicator, bromophenol blue or methylene blue or methylene blue end point detection. The described analytical methods are relatively simple, rapid and sensitive enough to be applied in textile industry analytical control laboratories.

C-21. DETERMINATION OF COPPER AND IRON IN TEXTILE MATERIALS BY THE ANODE STRIPPING VOLTAMMETRIC METHOD

D. Katović, I. Soljačić and I. Piljac

Textile High School, Zagreb, Faculty of Technology and Faculty of Biotechnology of Alimentary Products, Zagreb University, Zagreb

For the determination of copper and iron in textile materials, anode stripping voltammetry was used. Copper and iron were determined by a mercury thin film electrode, a glassy carbon plate being used as the support. Samples of textile materials were prepared by the wet washing procedure in perchloric and nitric acids in an open system. Amounts from 2 to 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, of copper and iron were determined. The error in the copper determination was about 5%. As iron makes an amalgam with mercury, it was determined by an indirect method with a Bi-EDTA complex, so the error was higher, about 20%. It was proved that textile materials do not act undesirably in the determination of metals by anode stripping voltammetry, so it can successfully be used for routine controls in textile plants.

C-22. DETERMINATION OF TRACE CONCENTRATIONS OF IRON IN TEXTILE MATERIALS

K. Moskaliuk, Lj. Bokić, I. Soljačić and M. Luketić

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

Trace concentrations of heavy metals present in textile can deteriorate the treatment of the material. It was shown that trace concentrations of iron catalyse, with a negative influence, the decomposition of hydrogen peroxide during the bleaching of cotton, influence fluorescence during optical bleaching, deteriorate dyeing, etc. A simple and fast procedure for the determination of iron present in cotton linen in trace concentrations was developed. Standards for visual comparison were made by foularding the cloth in standard solution of iron chloride in acetic acid medium. The relative error of such a visual method was $\pm 20\%$ in the concentration range $(10-100) \times 10^{-6}$, g iron/g textile. A more accurate method is a spectrophotometric one by measuring the reemitted light and determining the iron concentration from a calibration diagram. The relative error of this method was $\pm 5\%$ in the concentration range $(10-40) \times 10^{-6}$, g iron/g textile. The determination of the iron concentration by both methods can be performed within a few minutes and the accuracy is satisfactory, especially for industrial application.

C-23. THE CHARACTERISTICS OF TEXTILE INDUSTRY WASTE WATERS

V. Cibulić

Institute of Wool „Vunil“, Leskovac

The characteristics of waste waters from twelve textile plants are investigated. A comparative review of the results is presented and it is stated that waste waters

from the woollen and cotton industry and from plants that process synthetic fibers are the main carriers of the organic load in the chemical consumption of oxygen of about 240 kg/h.

C-24. A STUDY OF THE REMOVAL OF DYES FROM EFFLUENTS BY ADSORPTION ON ALUMINOSILICATES

D. Došen-Šver, Dj. Parac-Osterman and Lj. Fišer-Jakić

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

A specific problem in waste water treatment in the textile industry are residual colourings of effluents. In this work the adsorption on aluminosilicates of different types of water-soluble dyes, used in the textile industry, was investigated. To determine the best ratio of adsorbents and dyes and the optimal possibility of the removal of the colourings from effluents, a water-suspension method was used. The results of these investigations were followed by UV - and IR-absorption measurements.

SECTION D. DESIGN AND MAUNFACTURE OF CLOTHING

D-1. A MODEL FOR RATIONAL DETERMINATION OF THE CLOTHING SIZE RANGE FOR LARGE GROUPS OF MEN OF THE 18 TO 30 AGE GROUP

I. Dombaj

VP 1089-3. Belgrade

The distribution laws and ratios of the basic body measurements according to anthropological standards and a choice of the main dimensional characteristics are given. Special attention is paid to the demands that must satisfy the main dimensional characteristics and correlation coefficients of the main measurements. The choice of the degree of size range is based on body form and measurement, figure classification and figure type distribution.

D-2. CLOTHING DESIGN

D. Jakšić

VTOZD Tekstilna tehnologija, Ljubljana

Some parameters of functions which must be taken into account when designing clothing, such as: functionality, as a dependence of the type of activity and motion of the clothing consumer, the esthetic function of clothing, the physiological function that considers sweating, allergies, etc., are discussed. One of the basic functions of clothing, protection from the cold, which is analytically shown by an appropriate function, is covered in more detail. For the first time the combined influence of temperature, surface shape, humidity and wind velocity on the total resistance of clothing to thermal losses was derived.

D-3. RATIONAL DETERMINATION OF MULTILAYER STRATUM CUTS

B. Knez

Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

The possibility of a rational determination of double-size and quadruple-size stratum cuts for different kinds of clothing was investigated, by the use of electronic

equipment. An attempt was made to find the rate of textile savings in comparison to mono-size cut layers. The double-size stratum cuts in relation to mono-size ones give 1.7 to 3.1% textile savings, and quadruple-size stratum cuts 2.5 to 3.7%. Result comparison shows that savings between double-size and mono-size are greater than between quadruple-size and double-size stratum cuts.

D-4. THE THERMOINSULATION CHARACTERISTICS OF DOUBLE LAYER TISSUE COMBINATIONS WITH STICKING INTERLAYERS

S. Duboka, R. Jovanović and Lj. Ćuk

The Belgrade Cotton Combine, Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and The Belgrade Wool Combine, Belgrade

Double layer fabrics combinations with sticking interlayers are used in the clothing industry in order to get ready-made clothing with better forms and a shorter manufacturing time. Several different fabrics with different sticking interlayers were investigated and a correlation between their thermoinsulation characteristics obtained by calculation and by laboratory investigations was established. The obtained results show, that on account of the physical connections that exist between the fabrics and the sticking interlayers, arithmetical addition of the thermal conductivity resistances of the tissue and sticking interlayer cannot be performed. The double layer tissue is considered as single layer in a clothes—packet with all the characteristics of any other layer in the packet.

D-5. INFLUENCE OF THE MOISTURE CONTENT ON THE COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY OF CLOTHING

D. Đurić, R. Jovanović and D. Jakšić

VP-1114, Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, and BOAL Textile Technology, Ljubljana

Clothing has two basic functions — esthetic and protective. The protective function may be varied. One of them is the thermal-protective function. The basic parameter of thermal-protective properties is thermal conductivity and it depends on fabric thickness and overlap, number and size of pores in the fabric and the fabric raw material content and clothing content and construction. In this paper the changes of the coefficient of thermal conductivity and sample thickness depending on the humidity and water content of some fabrics and two-layer combinations basic fabric — sticky interface were investigated.

D-6. POSSIBILITIES OF INVESTIGATING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF TEXTILE MATERIALS BY MEANS OF THERMOGRAPHY

M. Andrassy, V. Hranilović and D. Raffaelli

Junior College of Textiles and Clothing, Zagreb, and Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

The measurement of the thermal conductivity as the basic thermal property of textile materials is linked with many difficulties and uncertainties. Therefore thermography appears as an alternative method which promises more accurate results. Thermography is a contactless method of measuring temperature and its distribution on body surfaces. A special advantage of this method is the execution speed of qualitative and comparative investigations. Its working principle is based on the estimation of the intensity of the radiation of bodies in some ranges of the infrared spectrum. The thermal properties of textile materials are specially important in respect to the fact that the basic function of clothing is to protect the body from unfavourable surrounding conditions. Based on some examples, the possibilities of the application of thermography for determining the thermal conductivity of textile materials is given in the paper. The influence of the material, density and weight are discussed.

D-7. USE OF CONTROL CHARTS IN CLOTHING PRODUCTION

S. Matić, V. Mijović and B. Kostur

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The usage of quality control in clothing production was studied. The possibility of using control charts in the production of outerwear was established. A selection of cloth articles was made for following the quality control of the products in the initial control, mid control, and final control. The formation of control charts is done on the basis of portions of bad pieces and errors in the product. The use of p and np charts in the final control for following clothing production was done for a few articles.

XXIV САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ

ИЗВОДИ САОПШТЕЊА

І. ОПШТА И НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

I-SP. ЈЕДНОДИМЕНЗИОНАЛНИ МЕТАЛИ

Б. Р. Стојаковић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Дат је преглед једне нове класе неорганских и органских једињења код којих полимерна структура условљава нека занимљива и потенцијално корисна физичко-хемијска својства, првенствено знатну проводљивост електричне струје у правцу једне од кристалографских оса. Област тих тзв. „једнодимензионалних метала“ подељена је у овом прегледу на две групе. У првој су размотрени материјали код којих се као доминантан структурни мотив јавља 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 ланца атома у својој кристалној решетки. Посебан нагласак је стављен на структуру и особине система на бази поли(сумпор-нитрида).

I-1. ПРОУЧАВАЊЕ АМИНО-КИСЕЛИНА КООРДИНОВАНИХ ЗА КОБАЛТ(III) ^{15}N NMR СПЕКТРОСКОПИЈОМ

Н. Јуранић, Р. Л. Лихтер, М. Б. Ђелап, М. Ј. Малинар и П. Н. Радивојша

Природно-математички факултет, Београд и Хантер колеџ, Њујорки градски универзитет, Њујорк, САД

Одређени су ^{15}N NMR хемијски помаци аминокиселина координованих као аминокарбоксилатни хелатини лиганди за кобалт (III) у λ -cis(NO₂)-trans-(NH₂)-[Co(NO₂)₂(Am)₂(Am)₂]^{-(или+)} комплексима (AmH=аминокиселина) Хемијски помак азота који је директно везан за кобалт(III) веома је умерен ка већем заклањању у поређењу са хемијским помаком слободног лиганда, цвитер-јона или протонизоване аминокиселине. Величина овог помака ка већем заклањању овиси о врсти аминокиселине.

I-2. КООРДИНАЦИОНИ ПОМАЦИ У ^{15}N NMR СПЕКТРИМА ГЛИЦИНСКОГ И ЕТИЛЕН-ДИАМИНСКОГ ЛИГАНДА У КОБАЛТ(III)-КОМПЛЕКСИМА

Н. Јурањић и Р. Л. Лихтер

*Природно-математички факултет, Београд и Хантер колеџ, Њујоршки градски
универзитет, Њујорк, САД*

Добијени су ^{15}N NMR спектри комплекса типа $[\text{Co}(\text{ox})_x(\text{gly})_y(\text{en})_z]$ (oxH_2 = оксална киселина, glyH = глицин, en = етилен-диамин). ^{15}N NMR сигнали глицинског и етилен-диаминског лиганда показују велики координациони помак, који се креће од -19 до -62 ppm. Ови координациони помаци су веома осетљиви на утицај *trans*-лигатора, а утицај *cis*-лигатора је мање изражен и супротног је смера од утицаја *trans*-лигатора. Дато је теоријско објашњење запажених координационих помака.

I-3. СИНТЕЗА (ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНАТО)-НИТРО-(ПРОПИЛЕН-ДИАМИН)-КОБАЛТА(III) И ИСПИТИВАЊЕ РЕАКТИВНОСТИ КООРДИНАЦИОНИХ ЛИГАНАДА

Љ. Солујић, М. Б. Ђелан и Т. Сабо

Природно-математички факултет, Београд

Реакцијом (глицил-глицинато)-нитро-(пропилен-диамин)-кобалата(III), који је добивен дејством пропилен-диамина на *mer*- $[\text{Co}(\text{glygly})(\text{NO}_2)_3]^{2-}$, са ацеталдехидом у базном раствору ($\text{pH} = 11$), на собној температури, добивена су три кондензациона производа. Помоћу електронских и PMR спектра утврђено је да први изоловани комплекс представља Шифову базу дипептидног лиганда полазног комплекса; други добивени комплекс је кондензациони производ ацеталдехида и N-терминалне CH_2 групе дипептидног лиганда полазног једињења, а трећи производ представља Шифову базу диаминског лиганда полазне супстанце. На крају, разматран је могући механизам испитиване реакције.

I-4. УТИЦАЈ АПСОЛУТНЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ КОМПЛЕКСА НА ЊИХОВЕ R_f -ВРЕДНОСТИ ДОБИВЕНЕ ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ТАНКОМ СЛОЈУ АЛУМИНИЈУМ-ОКСИДА

М. Б. Ђелан, Г. Н. Вучковић, Т. Ј. Јањић, М. Ј. Малинар и П. Н. Радивојша

Природно-математички факултет, Београд

Испитиван је утицај апсолутне конфигурације комплекса кобалта(III) на њихове R_f -вредности добивене хроматографијом на танком слоју алуминијум-хроматографисано је 19 парова унутрашњих дијастереоизомера, или неке од следећих лиганада: глицин, L- или D-амино-киселину, амонијак, 1,2-диаминоетан и 1,3-диаминопропан. Одва-

јање је постигнуто помоћу 13 монокомпонентних и 10 поликомпонентних раствора. Утврђено је да диастереоизомери исте апсолутне конфигурације, који садрже координовану аминокиселину исте апсолутне конфигурације и који припадају истом хомологом низу, имају веће или мање R_f -вредности од диастереоизомера супротне апсолутне конфигурације, без обзира на употребљени растварач. Претпостављено је да је механизам одвајања адсорпција. Предложена је нова могућност за одређивање апсолутне конфигурације комплекса истог хомологог низа.

I-5. ЕЛЕКТРОФИЛНА СУПСТИТУЦИЈА Cr(III) У КОМПЛЕКСУ Ca-EDTA

С. Сарић и И. Гал

Природно-математички факултет, Београд

Спектрофотометријски је праћена кинетика електрофилне супституције
 $\text{Cr(III)} + \text{Ca(EDTA)} \rightarrow \text{Ca(II)} + \text{Cr(EDTA)}$

где је анјон етилендиаминтетрасирћетна киселина. Добивене су кинетичке криве у присуству великог вишка реактанта Ca-EDTA, при разним рН вредностима раствора и на разним температурама. Експериментални резултати су анализирани са гледишта два могућа механизма реакције: (1) дисоцијативни пут, то јесте дисоцијација Ca-EDTA комплекса и сукцесивно грађење Cr(III)-EDTA, и (2) асоцијативни пут, који претпоставља грађење динуклеарног Cr(III)-Ca-EDTA интермедијера.

I-6. ИСПИТИВАЊЕ ПРОЦЕСА ИЗМЕНЕ Cu²⁺/H⁺ ЈОНА И ТРАНСФОРМАЦИОНИХ ПОЈАВА НА АМОРФНОМ ЦИРКОНИЈУМ-ФОСФАТУ

П. Илић, В. Пекарек, А. Руварац и А. Толић

Технички факултет, Бор, Институт за неорганску технологију Чехословачке Академија наука, Праг, СССР и Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Винча-Београд

Испитиван је процес измене јона Cu²⁺/H⁺ на аморфном цирконијум-фосфату на LKB микрокалориметру, тип 8700-1, уз интензивно мешање. У свим испитивањима чврста фаза је била иста, док је водену фазу чинила смеша раствора CuCl₂ и HCl, при константној јонској јачини раствора ($I=0,1$). На основу резултата мерења реакционих топлота може се констатовати да при уношењу сорбента у систему који садржи раствор Cu²⁺ егзистирају најмање две реакције и то: реакција квашења сорбента која даје егзотермни топлотни ефекат и реакција измене јона Cu²⁺ са водониковим јоном у чврстој фази аморфног цирконијум-фосфата, која даје ендотермни ефекат. На основу резултата испитивања узорака аморфног цирконијум-фосфата у раду је указано на могућност егзистенције фазних промена сорбента у току измене Cu²⁺/H⁺ јона и на веома ниски степен кристалности препарата.

I-7. МЕРЕЊЕ РЕАКЦИОНЕ ТОПЛОТЕ ИЗМЕНЕ $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ЈОНА НА АМОРФНОМ ЦИРКОНИЈУМ-ФОСФАТУ

П. Илић, А. Руварац, В. Пекарек и А. Толић

*Технички факултет, Бор, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“,
Винча-Београд и Институт за неорганску технологију Чехословачке Академије
наука Праг, ЧССР*

Испитиван је процес измене јона $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ на аморфном цирконијум-фосфату на два различита типа микрокалориметра. У првом случају је коришћен калориметар типа Calvet, фирме Standard Telephones & Cables, Енглеска, где је у реакционом суду била врло спора кинетика процеса измене јона $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$. У овом случају услед веома споре кинетике измене, процес јонске измене Cu^{2+} са H^{+} јоном на аморфном цирконијум-фосфату, односно укупни ендотермни ефекат, дат је у великом временском интервалу. У другом случају, мерење реакционе топлоте измене јона $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ вршено је на изотермалном диференцијалном микрокалориметру, NI-Реж, ЧССР, уз интензивно мешање система. Испитивање, код оба типа микрокалориметра, вршена су са смешом раствора CuCl_2 и HCl , укупне јонске јачине $I=0,1$. На основу калориметријских мерења измене јона $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ одређена је изотерман и укупни топлотни ефекат који садржи, осим топлоте реакције измене јона $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ и топлоту квашења јоноизмењивача, топлоту разблаживања раствора и топлоту хидратације јона.

I-8. ХИДРОЛИЗА БАКАР(II)-ЈОНА У НАТРИЈУМ ХЛОРИДНОЈ СРЕДИНИ

Н. Б. Милић и П. Ђурђевић

Природно-математички факултет, Крагујевац

Изучавана је хидролиза бакар(II)-јона у 3,0 М (Na)Cl средини методом потенциометријских титрација на 25°. Добијени подаци показују да бакар(II)-јони хидролизују у области рН 4 до 5 зависно од његове концентрације. Са порастом концентрације бакар(II)-јона почетак хидролизе се помера ка нижим вредностима рН. Због лаког преласка у колоидно стање или издвајања у облику талога вредности хидроксидног броја бакра су релативно ниске, посебно код виших концентрација бакра.

I-9. ХИДРОЛИЗА ТОРИЈУМ(IV)-ЈОНА У НАТРИЈУМ ПЕРХЛОРАТНОЈ СРЕДИНИ

Н. Б. Милић, Ж. Д. Бугарчић и Д. Тоскић

Природно-математички факултет, Крагујевац

Изучавана је хидролиза торијум(IV)-јона у различитим концентрацијама натријум перхлоратне средине методом потенциометријских титрација на 25°.

Добијени подаци показују да обим хидролизе расте са порастом концентрације торијума, а опада са порастом концентрације јона средине. Састав хидролитичких комплекса и њихове константе стабилности, такође, указују на ефекат средине. На основу резултата хидролизе торијума у натријум нитратној, хлоридној и перхлоратној средини разматран је ефекат комплексирања торијума са анјонима средине.

I-10. КАТАЛИТИЧКА АКТИВНОСТ FeSO_4 У РАСТОПЉЕНИМ СОЛИМА

М. Дојчиновић, М. Шушић и С. Ментус

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

Испитивана је каталитичка активност растопљених смеша: $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ са различитим молским процентима FeSO_4 (3,0 и 18,0) на 515, 530 и 560°. Нађено је да се ови системи могу користити као хомогени катализатори за оксидацију SO_2 у SO_3 . Мерена је брзина оксидације SO_2 у контакту са течним катализатором.

I-11. УПОРЕДНА ИСПИТИВАЊА ПРИРОДНИХ МАГНЕТИТА КАО ОСНОВЕ КАТАЛИЗАТОРА ЗА СИНТЕЗУ АМОНИЈАКА

Б. Д. Алексић, М. Грујић и С. Ивковић

*Институт за хемију, технологију и металургију,
Београд и Рудници Мајданпек*

Магнетит представља основу од које се добијају најактивнији катализатори за синтезу амонијака. У циљу утврђивања могућности израде катализатора на бази домаћег магнетита, извршена су испитивања физичко-хемијских карактеристика магнетита из налазишта у Мајданпеку и магнетита из налазишта Кривој Рог у СССР и Малмбергет у Шведској. Анализе садржаја примеса, односа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, фазног састава као и термијског понашања испитиваних узорака, показале су да је магнетит који се издваја у Мајданпеку веома погодан као основа катализатора за синтезу амонијака. Примесе које садржи наш магнетит не представљају инхибиторе; нешто је већи садржај силицијума чији фазни облик треба ближе дефинисати како би се применио одговарајући поступак за регулисање концентрације овог промотора у катализатору.

I-12. АКТИВНОСТ $\text{ZnO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$ СИСТЕМА У РАЗЛАГАЊУ МЕТАНОЛА

А. Терлеџки-Баричевић, Б. Грбић и Д. Јовановић

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Испитане су каталитичка активност и селективност и обрачунате енергије активације реакције разлагања метанола на ZnO , Cr_2O_3 , ZnCr_2O_4 , $\text{ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu-ZnCr}_2\text{O}_4$ системима. Продискутована је улога појединачних компонената у активности испитиваних каталитичких система.

I-13. ПРИМЕНА ДИФЕРЕНЦИЈАЛНЕ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЈСКЕ МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ АКТИВНЕ ПОВРШИНЕ КАТАЛИЗАТОРА НА БАЗИ ЕЛЕМЕНТАРНОГ БАКРА

С. Б. Јовановић, З. Марјановић и Г. Расулић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Предмет овог рада је био испитивање могућности примене диференцијалне микрокалориметрије за одређивање активне површине катализатора. Метода се састоји у одређивању енергије редукције купри-оксида присутног у катализатору, као и енергије редукције купри-оксида р. а. на микрокалориметру DSC-LB у динамичкој атмосфери водоника. Методом континуираног протока и применом ВЕТ-једначине одређена је специфична површина купри-оксида р. а. Из односа енергије редукције купри-оксида у катализатору и енергије редукције купри-оксида р. а. као и специфичне површине купри-оксида р. а. одређена је специфична површина купри-оксида у узорцима катализатора. Поређење добијених вредности специфичне површине купри-оксида у катализатору, са резултатима одређивања њихове активности, показало је, да овом методом одређене специфичне површине, представљају мерило активне површине катализатора.

I-14. ИСПИТИВАЊЕ ПРОМЕНА АКТИВНЕ КОМПОНЕНТЕ КАТАЛИ- ЗАТОРА ЗА НИСКО-ТЕМПЕРАТУРНУ КОНВЕРЗИЈУ УГЉЕН-МОНОКСИДА ПРОУЗРОКОВАНИХ РЕГЕНЕРАЦИЈОМ У ИНДУСТРИЈСКОМ РЕАКТОРУ

Г. Расулић, Љ. Милановић и С. Б. Јовановић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Катализатор на бази $\text{ZnO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$ за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида осетљив је на дејство повишених температура и утицај сумпорних и хлорних једињења који представљају отров за овај катализатор. У току коришћења катализатора у индустријском реактору долази до укрупњавања кристала елементарног бакра, што проузрокује деактивацију катализатора. Процесом регенерације, која се предвиђа за катализаторе на бази

оксида хрома, побољшава се њихова активност, односно продужава се радни век катализатора. Циљ овог рада био је испитивање промена активне компоненте катализатора за нискотемпературну конверзију угљен-моноксида проузрокованим регенерацијама у индустријском реактору. Оксидацијом каталитичког пуњења, која представља прву фазу регенерације катализатора, активна површина се повећа за око 10—20% у односу на катализатор пре регенерације. У другој фази регенерације, која се изводи прањем оксидисаног каталитичког пуњења, постиже се даље повећање активне површине за 9—16%.

I-15. ПРЕРАДА ГРАНУЛИСАНОГ ОСТАТКА ИЗ ПЕЋИ ЗА СПАЉИВАЊЕ ЦРНОГ ЛУГА. II. РАЗДВАЈАЊЕ Na_2SO_4 и NaCl

С. Прибићевић, З. Унгер и Е. Хоџић

*Технолошки факултет, Нови Сад, Институт Содасо, Тузла и
Технолошки факултет, Загреб*

Грануле заостале после спаљивања црног луга су лужене раствором HCl уз накнадно неутралисане. Заостаје раствор Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} и Cl^- . Присутни Na_2S и Na_2SO_3 се разлажу и пређу у хлориде. Конципиран је пут кристализације соли, који омогућује добијање: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl и остатка, који садржи K^+ и остале примесе. Искоришћење Na_2SO_4 је 90—95%, NaCl око 90%. Резултати дају подлогу за пројектовање постројења за добијање трговачког Na_2SO_4 и јестиве соли.

I-16. ПРЕРАДА ГРАНУЛИСАНОГ ОСТАТКА ИЗ ПЕЋИ ЗА СПАЉИВАЊЕ ЦРНОГ ЛУГА.

I. РАЗДВАЈАЊЕ Na_2CO_3 и Na_2SO_4

С. Прибићевић, З. Унгер и Е. Хоџић

*Технолошки факултет, Нови Сад, Институт Содасо, Тузла и Технолошки
факултет, Загреб*

Грануле заостале после спаљивања црног луга су лужене водом. Добијен је раствор Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_3^{2-} и H_2O . Дефинисан је пут за раздвајање соли у групе: NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и остатак који садржи нечистоће. Дефинисан је и пут за раздвајање у групе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и остатак који садржи нечистоће. Искоришћење Na_2CO_3 је око 90% а Na_2SO_4 90—90%. Резултати дају подлогу за пројектовање постројења за добијање трговачког Na_2SO_4 и поврат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или NaHCO_3 у процесу.

I-17. ЛАКИ КЕРАМИЧКИ МАТЕРИЈАЛ СА ХИДРОСИЛИКАТНОМ ВЕЗИВНОМ КОМПОНЕНТОМ

Б. Павловски, С. Зафировски и В. Златановић

Технолошки факултет, Скопје

Приказан је поступак за добијање лаког керамичког материјала са хидросиликатним везама од пумицит-пемзе. Испитивања су вршена са два гранулометријска састава пумицит-пемзе и са додатком 10—30% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пробна тела су оформљени на два начина: ручним набијањем и механичким уз помоћ пресе. По извршеном формирању, пробна тела се упарују у аутоклаву под притиском од 0,1 МПа. Добијени производи имају запреминску масу мању од 1200 kg/m³ и могу се класифицирати у лаке керамичке материјале.

I-18. ДОБИЈАЊЕ НАТРИЈУМ-ХИДРОСИЛИКАТА АЛКАЛНИМ ТРЕТМАНОМ ТУФА

В. Златановић, С. Зафировски, М. Милошевски и Б. Павловски

Технолошки факултет, Скопје

Извршено је испитивање растворљивости туфа са високим садржајем SiO_2 у алкалном раствору (NaOH) различите концентрације, при различитим температурама и времену третмана. При томе су добијени различити натриум-хидросиликати, међу којима се налазе и такви продукти синтезе који се могу користити у индустрији детергената и у неорганској синтези зеолита. Истовремено је одређена и кинетика брзине растварања применом феноменолошке једначине Аврами-Јерофејева у границама испитивања.

I-19. ПОЛИТЕРМНО СИНТЕРОВАЊЕ АКТИВНОГ ПРАХА MgO

М. Милошевски

Технолошки факултет, Скопје

Пракса је кинетика добијања активног праха MgO , путем дехидроксилизације $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Идентифицирани су класични кинетички параметри добијања MgO . Активни прах MgO је синтерован под политермним условима, при чему је идентифициран оперативни механизам преноса масе.

I-20. ТЕРМОДИНАМИЧКИ АСПЕКТИ РЕАКЦИЈЕ НАСТАНКА СЕКУНДАРНОГ МУЛИТА ИЗ РАСТОПА К-ФЕЛДСПАТА

Б. Живановић, М. Стевановић и Ј. Раногојец

Технолошки факултет, Нови Сад

Приказан је термодинамички прорачун зависности стандардне слободне енергије од температуре синтеровања електропорцеланске масе за скуп хемијских реакција које описују настанак секундарног мулита у растопу К-фелдспата. Анализом равнотежног дијаграма стања $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ претпостављен је ток хемијских реакција у растопу К-фелдспата а одговарајућом термодинамичком анализом потврђена је њихова исправност.

I-21. ПРОУЧАВАЊЕ КВАЛИТЕТА ОПЕКЕ У ЗАВИСНОСТИ ОД САДРЖАЈА КАЛЦИЈУМКАРБОНАТА У ГЛИНИ

С. Исаковски и С. Ковачевић

Технолошки факултет, Нови Сад

Изнети су резултати испитивања опеке произведене од глине са садржајем калцијум-карбоната од 10—30%. Резултати испитивања су показали да је притисна чврстоћа опеке без додатка кречњака нижа од опеке произведене од глине са различитим садржајем калцијум-карбоната. Притисна чврстоћа опеке добијене од глине са 30% калцијум-карбоната је већа од опеке без кречњака за преко 90%. Испитивања су показала да калцијум-карбонат повољно утиче на раст чврстоће опеке.

I-22. СИНТЕРОВАЊЕ СИРОВИНСКЕ СМЈЕСЕ БОГАТЕ АЛКАЛИЈАМА У ПЕЋИМА С ИЗМЈЕЊИВАЧЕМ ТОПЛИНЕ

И. Радић

„Далмација цемент“, Сплит

Квалитета портланд клинкера синтерованог у пећи с измјењивачем топлине овиси првенствено о уједначености хемијског састава и равномјерног дозирања сировинске смјесе као и о начину распршивања и трајања изгарања горива. Овакве пећи у бити представљају несавршени протуструјни измјењивач топлине па се стога и квалитети портланд клинкера мора посветити одговарајућа пажња. Присуство алкалијских оксида може увелике да утјече на температуру синтеровања и на стварање минерала у клинкеру. При синтезовању, алкалијски спојеви и друге лако хлапиве компоненте имају великог удјела на стварање наљепи у пећи, плинској комори или у циклонима. У овом раду су узорку индустријске сировинске смјесе додаване различите количине алкалијских оксида и доказано је да почетна количина алкалија има важан утједај на формирање клинкер-минерала. У фазном систему не могу

се објаснити промјене у стварању минерала клинкера на бази заостале количине алкалија у клинкеру, јер су укупни алкалијски оксиди судјеловали само у појединим фазама кристализације. Стога треба узети у обзир количину и састав талине при синтеровању као и брзину и начин кристализације.

I-23. МОГУЋНОСТ КОРИШТЕЊА СЕРПЕНТИНСКЕ ХАЛДЕ У ПРОИЗВОДЊИ Mg-НИТРАТА И ОСТАЛИХ Mg-СПОЈЕВА

Р. Савић, Д. Темаловић, Р. Кубичек и М. Глигорић

Технолошки факултет, Тузла

Испитивана је могућност разлагања отпадне серпентинске масе из процеса производње азбеста у Босанском Петровом селу, која се показала као интересантна сировина за добивање Mg-нитрата врло значајног у производњи ватросталне базичне Mg-опеке, као и за добивање мјешаних минералних ђубрива. Излуживање корисних компонената вршено је са 40% и 50% HNO_3 код одговарајућих услова. Добијени раствор кориштен је за издвајање магнезија као $\text{Mg}(\text{OH})_2$ са NH_4OH . Резултати показују да је код $\text{pH}=10,2$ исталожена количина магнезија из раствора око 90%. Раствор NH_4NO_3 добијен након издвајања магнезија садржи и друге компоненте које потичу из серпентина, те се може користити за добивање мјешаних ђубрива.

I-24. ПРЕРАДА ОРГАНСКЕ ФАЗЕ ПОСЛЕ ЕКСТРАКЦИЈЕ МИНЕРАЛНИХ КИСЕЛИНА НАСТАЛИХ У ПРОЦЕСУ РАЗЛАГАЊА СИРОВОГ ФОСФАТА АЗОТНОМ КИСЕЛИНОМ

В. Шипка и Љ. Милановић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Прва фаза у процесу производње вештачких ђубрива је разлагање сирових фосфата неком од минералних киселина. Ако се разлагање врши азотном киселином као производи реакције настају фосфорна киселина и калцијум-нитрат. Да би се избегло присуство калцијум-нитрата у ђубриву, који повећава његову хигроскопност, као и многих тешких метала који загађују земљиште, приступало се испитивању екстракције минералних киселина из раствора после разлагања сировог фосфата. На основу низа експеримената извршен је избор погодног органског екстрагенса при чему су азотна и фосфорна киселина прешле у органску фазу а калцијум-нитрат у водену фазу. У овом раду избегнут је процес реекстракције минералних киселина у водену фазу и изведена је њихова директна нетрелизација гасовитим амонијаком у органској фази. Добијени моно- и ди-амонијум-фосфати и амонијум-нитрат погодни су за коришћење у технологији минералних ђубрива.

I-25. КИНЕТИКА КРИСТАЛНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ IV—III АМОНИЈУМ-НИТРАТА У КРЕЧНОМ АМОНИЈУМ-НИТРАТУ

Г. Расулић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

При производњи азотних ђубрива у већини европских земаља, уместо техничког амонијум-нитрата, користи се кречни амонијум-нитрат, који се добија увођењем млевеног кречњака у растоп амонијум-нитрата. Предмет наших испитивања био је утицај кречњака, односно калцијум-карбоната на кристалну трансформацију IV—III амонијум-нитрата у кречном амонијум-нитрату. Испитивања су изведена на дериватографу. Кинетички параметри кристалне трансформације рачунати су из ДТА криве применом различитих поступака. Да би се објаснио утицај уведеног кречњака, испитивања су изведена на узорцима кречног амонијум-нитрата добијеног у лабораторијским условима мешањем р. а. калцијум-карбоната, односно млевеног кречњака са растопом амонијум-нитрата. Добијени резултати су поређени са резултатима за р. а. амонијум-нитрат, подвргнут претходно истом температурном третману, и за узорке кречног амонијум-нитрата из процеса производње.

I-26. УТИЦАЈ УСЛОВА ОДРЕЂИВАЊА НА ВРЕДНОСТ ХИГРОСКОПНЕ ТАЧКЕ МИНЕРАЛНИХ ЂУБРИВА

Н. Милошев и Г. Расулић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Хигроскопност је позната, негативна особина минералних ђубрива која отежава складиштење, транспорт и примену ових материја. Због тога се изучавању хигроскопности поклања велика пажња. Хигроскопност ђубрива се карактерише хигроскопном тачком за одређену температуру и брзином апсорпције. За ова одређивања не постоје стандардне методе. Метода погодна за индустрију ђубрива треба да омогући истовремено испитивање великог броја узорака, као и брзо добијање резултата. Наша испитивања су имала за циљ дефинисање услова одређивања хигроскопности минералних ђубрива који обезбеђују постављене захтеве. Брзина сорпције влаге одређивана је у статичким и динамичким условима. Испитивано је време потребно за успостављање равнотеже у овим условима за различита ђубрива како би се на основу добијених резултата дефинисали услови за одређивање хигроскопне тачке. Испитиван је и утицај почетног садржаја влаге минералних ђубрива, односно хемијског састава на њихову хигроскопност.

II. ОРГАНСКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

II-SP(a). ВИСОКОМОЛЕКУЛАРНИ УГЉЕНИ ХИДРАТИ, ЗНАЧАЈ И ПРИМЕНА

М. Хранисављевић-Јаковљевић

Природно-математички факултет, Београд

Циљ овог излагања је да прикаже неке од бројних аспеката хемије макромолекуларних угљених хидрата, посебно полисахарида, и да укаже на њихов значај, примену и даље перспективе рада у овој области. Биће говора о простим и сложеним полисахаридима биљног и животињског порекла, нуклеозидима и нуклеотидима, антибиотичима и антитуморним агенсима чији су молекули у потпуности или делимично изграђени од угљених хидрата. Значај органских реакција за хемију угљених хидрата и значај угљених хидрата за синтезу неких органских једињења биће такође дискутован.

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

II-SP(b). ТОПОЛОШКИ АСПЕКТИ У ТЕОРИЈСКОЈ ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

И. Гутман

Природно-математички факултет, Крагујевац

Молекулском топологијом називамо укупност података о међусобној повезаности атома у молекулу. Известан број физичких и хемијских особина молекула непосредно зависи од топологије. То је нарочито случај код органских једињења, а пре свега код конјугованих π -електронских система. Тополошка теорија конјугованих једињења је данас добро разрађена; у њеном развоју су видну улогу играли и југословенски научници.

Биће укратко изложени историјат и основне идеје тополошке теорије, скициран њен математички апарат и описано неколико хемијских резултата до којих је она довела. Тополошка теорија је пре свега омогућила:

— разумевање сложених квантно-механичких ефеката у молекулима (нарочито у π -електронским системима), те њихово рашчлањивање на једноставније ефекте, и

— изналажење корелација између молекулске структуре и разних физичко-хемијских особина једињења, па самим тим и предвиђање тих особина на основу познавања молекулске структуре.

На крају ће се указати и на недостатке и ограниченост тополошког приступа.

II-1. ОКСИДАЦИЈА *цис*- и *транс*-2-ЦИКЛОХЕКСИЛЦИКЛОХЕКСАНОЛА ПОМОЋУ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТА

М. Љ. Михаиловић, Р. Марковић и А. Миловановић

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

У контексту студија о механизмима циклизације алицикличних алкохола помоћу олово-тетраацетата било је потребно проучавати *цис*- и *транс*-2-циклохексилциклохексаноле, па су стога ти алкохоли синтетизовани. Утврђено је да при олово-тетраацетатној реакцији и *цис*- и *транс*-алкохол дају по два диастереоизомерна трициклична етра, при чему се због повољније конформације лакше врши циклизација *транс*-алкохола (39% према 12% код *цис*-изомера). Поред цикличних етара оба алкохола дају у различитим приносима 2-циклохексилциклохексанон и одговарајуће ацетатне естре.

II-2. ОКСИДАТИВНА ЦИКЛИЗАЦИЈА α -МЕТИЛЦИКЛОХЕКСАНЕТАНОЛА ПОМОЋУ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТА

М. Љ. Михаиловић, В. Андрејевић, С. Милосављевић и С. Гојковић

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

У оквиру проучавања механизма реакција оксидативних циклизација, извршена је олово-тетраацетатна оксидација секундарног α -метилциклохексанетанола. Применом препаративне гасне хроматографије из реакционе смесе су изолована четири диастереоизомерна етра тетрахидрофуранског типа (у укупном приносу од 52%). Релативне конфигурације и најповољније конформације ових етарских једињења одређене су на основу хемијских померања и константи спрезања измерених у њиховим ^1H 360 MHz NMR спектрима.

II-3. СИНТЕЗА И ЦИКЛИЗАЦИОНЕ РЕАКЦИЈЕ 4-МЕТИЛ-3-ПЕНТЕН-1-ОЛА

М. Љ. Михаиловић и Д. Маринковић

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

Извршена је синтеза олефинског алкохола 4-метил-3-пентен-1-ола и испитиване су његове реакције са реагенсима који могу довести до интерамоле-

кулске циклизације. У свим испитиваним реакцијама (са сумпорном киселином, меркури-ацетатом/натријум-бор-хидридом, N-бромсукцинимидом и 3-хлор-пербензоевом киселином), као једини реакциони производ добијен је одговарајући петочлани тетраhydroфурански циклични етар, тј. 2,2-диметилтетраhydroфуран (у киселокатализованој реакцији и реакцији оксимеркуровања-демеркуровања), 3-бром-2,2-диметилтетраhydroфуран (у реакцији са халоген-донаторским реагенсом), односно 2,2-диметилтетраhydroфуран-3-ол (у реакцији епоксидације помоћу перкиселине).

II-4. РЕДУКТИВНО ОТВАРАЊЕ 1,2-ЕПОКСИЦИКЛООКТАНА

В. Андрејевић, М. М. Михаиловић, М. Бјелаковић, Ј. Миловановић и М. Љ. Михаиловић

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

Отварањем оксиранског прстена код 1,2-епоксициклооктана помоћу алуминијум-трихлорида и смеше алуминијумтрихлорид + литијум-алуминијум-хидрид, нађено је: (1) да се брзина отварања оксиранског прстена повећава са количином пристог алуминијум-трихлорида; (2) да се као производи добивају: *циклооктен*, циклооктанон, циклооктанол, 3-циклооктен-1-ол, 4-циклооктен-1-ол, 3-хлорциклооктен, 1,1', 2,2'-диокси-дициклооктан и x-хлорциклооктанол са још неутврђеним положајем хлоровог атома и стереохемијом; и (3) да приноси и међусобни односи добивених производа зависе од употребљених односа реактаната.

II-5. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ РЕАКЦИЈЕ СИМЕТРИЧНИХ И НЕСИМЕТРИЧНИХ 3-ДИКЕТОНА СА ЦИЈАНОАЦЕТАМИДОМ. 3. УТИЦАЈ КАТАЛИЗАТОРА

М. Мишић-Вуковић, З. Мишић, В. Тотовић и М. Радојковић-Величковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У наставку проучавања синтезе 3-цијано-4,6-диалкил-2-пиридона кондензацијом симетричних и несиметричних дикетона са цијаноацетамидом, испитиван је утицај катализатора на брзину и механизам реакције. На основу добивених експерименталних података, дискутован је такође и ефекат катализатора на форму реактаната и производа, њихова равнотежна стања као и укупан механизам реакције. Измерене константе брзине реакције показују да је механизам у суштини као што је претпостављено на основу претходних испитивања.

II-6. РЕАКЦИЈА СУПСТИТУИСАНИХ ПИРИДИНКАРБОНСКИХ КИСЕЛИНА СА ДИАЗОДИФЕНИЛМЕТАНОМ У ДИМЕТИЛФОРМАМИДУ

М. Радојковић-Величковић, С. Момчиловић и М. Мишић-Вуковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитивана је кинетика реакције супституисаних пиридинкарбонских киселина са диазодифенилметаном у диметилформамиду. Примена линеарне корелације слободне енергије даје две регресионе линије са приближно једнаким ρ вредностима, али различитим $\log k_0$ за електрон-донорске и електрон-акцепторске супституенте. Дискутован је механизам у зависности од типа супституције и релативног односа нуклеофилне и електрофилне солватације.

II-7. ОКСИДАЦИЈА 5 α -ХОЛЕСТ-6-ЕН-3 α ,5,8 β -ТРИОЛ-3-АЦЕТАТА ПОМОЋУ ОЛОВО-ТЕТРААЦЕТАТА

Љ. Лоренц, М. Дабовић, Г. Павловић и М. Љ. Михаиловић

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

У овом раду проучавана је термичка олово-тетраацетатна оксидација 5 α -холест-6-ен-3 β ,5,8 α -триол-3-ацетата. Нађено је да се као главни реакциони производи граде изомерни ацетокси-епоксиди, то јест, 5,6 α -епокси-5 α -холест-7-ен-3 β ,9 α -диол-диацетат и 5,6 α -епокси-5 α -холест-7-ен-3 β ,14 α -диол-диацетат (у приносу од 19,5%, односно 14,5%), као и 5 α -холест-7-ен-3 β ,5,6 α -триол-3,6-диацетат (у приносу од 29%), што указује да се ова реакција одиграва преко интермедијарно посталог С(8)-карбенијум-јона. Ови резултати биће про-
дискutowани.

II-8. ПРОУЧАВАЊЕ УТИЦАЈА ИНДУКТИВНОГ ЕФЕКТА АТОМА АЗОТА У ЈЕЗГРУ ПИРИДИНА НА БРЗИНУ ХИДРОЛИЗЕ МЕТИЛЕСТАРА ПИРИДИНСИРЋЕТНИХ КИСЕЛИНА

М. Мишић-Вуковић, Б. Јовановић, Ј. Бјелић и Ј. Димитријевић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитано је дејство индуктивног ефекта атома азота у језгру пиридина на брзину алкалне хидролизе метилестара пиридинсирћетних киселина. Израчунате σ° константе представљају мерило утицаја атома азота у појединим положајима језгра пиридина на брзину ове реакције.

II-9. ИСПИТИВАЊЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ЗА ХИДРОГЕНАЦИЈУ АЦЕТИЛЕНА

О. Шиповац, Љ. Војводић и М. Стефановић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Испитивана је хидрогенација ацетилена на комерцијалном катализатору на бази Pd, у лабораторијском реактору на атмосферском притиску са процесним гасом. Методом гасне хроматографије одређивана је концентрација ацетилена у опсегу од 0,0060 до 0,60% vol као и садржај CH_4 , C_2H_6 и H_2 .

II-10. СТРУКТУРА ГЛУКАНА ИЗОЛОВАНОГ ИЗ ЈЕСТИВЕ ГЉИВЕ

Agaricus bisporus (L) Sing. S-56

М. Хранисављевић-Јаковљевић, Ј. Миљковић-Стојановић и В. Гргур

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

Испитиван је састав полисахарида и структура једног од полисахарида изолованих из плодница јестиве гљиве *Agaricus bisporus* (L) Sing. S-56. Утврђено је да се у смеси налазе најмање три полисахарида: један глукан и два хетерогликана. Глукан се састоји од 90% (1→6)-везаних β-D-глукопиранозних јединица од којих је 10% супституисано у положају О-4, и од 10% (1→3)-везаних β-D-глукопираноза.

II-11. ПРОВЕРА ПРАВИЛА ЗА ПРЕДВИЂАЊЕ СТАБИЛНОСТИ ИЗОМЕРНИХ ЦИКЛИЧНИХ УГЉОВОДОНИКА

И. Гутман и И. Јурањић

Природно-математички факултет, Крагујевац и Природно-математички факултет, Београд

Недавно је Крушевски [Pure Appl. Chem 52 (1980) 1525] објавио емпијска правила за предвиђање стабилности изомерних цикличних конјугованих угљоводоника. Ова правила су доказана у оквиру тополошке теорије конјугованих молекула, при чему је указано на ограничења важности правила Крушевског када се разматрају молекули са већим 4n-чланим прстеновима [Z. Naturforsch. 35a (1980) 820—2]. У нашем раду је на низу примера рачунски проверено важење поменутих правила и утврђено да се предвиђено одступање заиста јавља, али да (бар за наше примере) за најмање (4-члане) прстенове правило Крушевског важи.

II-12. ТОПОЛОШКА ПРАВИЛА ЗА РАСПОДЕЛУ π -ЕЛЕКТРОНСКОГ НАБОЈА У АЛТЕРНАНТНИМ КОНЈУГОВАНИМ МОЛЕКУЛИМА С ЈЕДНИМ ХЕТЕРОАТОМОМ

И. Гутман

Природно-математички факултет, Крагујевац

У овом раду смо проучавали алтернантне конјуговане молекуле с једним хетероатомом (A_1 молекуле). На основу познатог закона алтернирајуће поларности (Coulson и Longuet-Higgins, 1947), π -електронски набоји на два суседна атома у једном A_1 молекулу имају увек супротне предзнаке. Ово правило је сада доказано помоћу теорије графова. Може се сматрати да је π -електронски набој на атому r у једном A_1 молекулу индукован хетероатомом. Набој се преноси од хетероатома преко свих путева који повезују атом r са хетероатомом. Сваки пут између хетероатома и атома r преноси одређени део укупног набоја атома r . Ови делови су израчунати за извешан број A_1 једињења.

II-13. КОРЕЛАЦИЈА ИЗМЕЂУ ЕНЕРГИЈЕ РЕЗОНАНЦИЈЕ И ЕЛЕКТРОНСКИХ СПЕКТАРА БЕНЗЕНОИДНИХ УГЉОВОДОНИКА

И. Гутман

Природно-математички факултет, Крагујевац

Нађена је добра линеарна корелација између фреквенције r -траке и тополошке енергије резонанције (TRE) бензеноидних угљоводоника. Слична корелација постоји и између (експерименталних) јонизационих потенцијала и TRE. Биће саопштене и неке друге корелације између TRE и спектроскопских података. Ови резултати указују да TRE није само мера за додатну термодинамичку стабилизацију услед цикличне конјугације у ароматичним једињењима, већ је такође повезана и са другим мерљивим физичким величинама.

II-14. СТЕРОЛИ МОРСКОГ СУЊЕРА CHONDROSIA RENIFORMIS

З. Кљајић и М. Ј. Гашић

*Институт за биолошка и медицинска истраживања СР Црне Горе,
и Природно-математички факултет, Београд*

Chondrosia reniformis (Desmospongia, Chondrosida) је сунђер, прилично распрострањен у Јадранском мору. Уобичајеним поступком, из липидног екстракта, изолована је стеролна фракција у знатно вишем приносу него што је то случај са другим сродним врстама (20% липидне фракције). Састав стеролне смеше у којој је идентификовано 17 компонената (GC/MS анализа) ће бити детаљније дискутован.

II-15. ЕТАРСКО УЉЕ ЛАВАНДУЛЕ СА РАЗЛИЧИТИХ ЛОКАЛИТЕТА У ЈУГОСЛАВИЈИ

Ш. Бармати, М. Ј. Гашић и Л. Маринковић

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, и
Хемијска индустрија „Мерима“, Крушевац*

Извршено је паралелно проучавање етарског уља лавандуле са различитих локалитета у Југославији. Квалитет уља одређиван је уобичајеним методама док је састав терпеноидне фракције утврђен помоћу гасне хроматографије. На основу добивених података, извршена је модификација појединих узорака хемијским путем у циљу добивања уља оптималног квалитета.

II-16. КОВАЛЕНТНА ИМОБИЛИЗАЦИЈА ГЛУКОЗОИЗОМЕРАЗЕ НА МОДИФИКОВАНОЈ ЦЕЛУЛОЗИ

Ђ. Петровић и Б. Барл

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

Испитиване су могућности ковалентног везивања глукозоизомеразе за носач који се састоји од на различите начине модификоване целулозе. У једном случају ензим је ковалентно везан за матрицу својим С-терминалом а у другом својим N-терминалом. Целулозна матрица модификована је тако да је у једном случају имала слободне COOH, а у другом слободне $-NH_2$ групе а ковалентно везивање с одговарајућим терминалом ензима вршено је под благим условима уз помоћ одговарајућих карбодимида. Добивени су активни имобилизатори чије су особине испитиване на глукозном супстрату под различитим условима.

II-17. ПРОМЕНЕ У НАДМОЛЕКУЛСКОЈ СТРУКТУРИ ЦЕЛУЛОЗЕ ЗА ХЕМИЈСКУ ПРЕРАДУ У УСЛОВИМА АЛКАЛНОГ ТРЕТИРАЊА

Љ. Мајданац и М. Теодоровић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У растворима натријумхидроксида одређених концентрација долази до интрафбриларног бубрења целулозе и промене кристалне решетке. Третирањем растворима натријумхидроксида повећава се приступачност и олакшава пренос масе у многим реакцијама добијања деривата целулозе. У раду су испитиване промене у надмолекулској структури целулозе приликом алкализације и деполимеризације алкалицелулозе у 21%-тном раствору натријумхидроксида на температурама 35—65°. Прелаз целулозе I и у облику II, као и промене у јачини и уделу водоничних веза праћене су снимањем инфрацрвених спектра. Из рендгенских дифрактограма израчунате су вредности индекса кристаличности и димензије кристалита.

II-18. ФИЗИОЛОШКИ АКТИВНИ САСТОЈЦИ ОРГАНСКЕ СУПСТАНЦЕ СТАРИХ СЕДИМЕНАТА

М. Шабан, М. М. Врвић, С. Миленковић, Ј. Вучетић и Д. Виторовић

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

Испитивано је антимикубно дејство поларних фракција битумена два стара седимента, антибиограм-методом. Поларне фракције битумена изоловане су из два седимента који се разликују по пореклу, старости и садржају органске супстанце: из алексиначког и кимеричког шкриљца. Из алексиначког шкриљца изоловане су 22, а из кимеричког 25 фракција. Као тест-микроорганизми употребљени су сојеви бактерија, квасаца и плесни. Већина изолованих фракција имала је како бактериостатичко, тако и бактерицидно дејство на следеће тест-бактерије: *E. coli*, *S. aureus* и *Str. griseus*. Међутим, ниједна фракција није имала антимикубно дејство на квасце и плесни. Дата је дискусија о односу између састава фракција, одређеног на основу ИЦ-спектра, и њиховог физиолошког дејства.

II-19. ИСПИТИВАЊЕ ПРАГА КОАГУЛАЦИЈЕ И САДРЖАЈА ФУНКЦИОНАЛНИХ ГРУПА ХУМИНСКИХ КИСЕЛИНА

П. Петровић

Природно-математички факултет, Приштина

Испитиван је праг коагулације и садржај функционалних група хуминских киселина које су изоловане из сировог лигнита и узорака овог лигнита оксидованих ваздухом, водоник-пероксидом и азотном киселином. Констатовано је да хуминске киселине сировог лигнита и лигнита оксидованог ваздухом показују мању отпорност на дејство електролита (калцијум-хлорида) од хуминских киселина изолованих из узорака лигнита оксидованих растворима водоник-пероксида и азотне киселине. Према садржају карбоксилних и хидроксилних група испитиване хуминске киселине показују сличности са хуминским киселинама ритских црница и неких хумусно-силикатних земљишта СР Србије.

II-20. ПАРАМЕТРИ РАСТВОРЉИВОСТИ ПОЛИ(ТОЛУИЛ-) И ПОЛИ(ЕТИЛФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА)

Ј. С. Величковић и Д. М. Петровић-Ђаков

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Параметри растворљивости поли(*m, o, p*-толуил-) и поли(*m, o, p*-етилфенилметакрилата) одређени су преко граничних вискозитетних бројева у различитим органским растварачима и њиховим смешама. Коришћени растварачи се разликују по структури и поларности, а обухватају угљоводонике, једињења са хлором и једињења са кисеоником. Добијене вредности показују да рас-

тући парафински карактер посматраних полимера изазива опадање параметра растворљивости, док положај алкил остатка на фенолном језгру (m, o, p) само незнатно утиче на вредност δ_r . Вредности параметара растворљивости испитиваних полимера израчунате помоћу густина и молских константи привлачења нешто су веће од експериментално одређених

II-21. ВИСКОЕЛАСТИЧНЕ ОСОБИНЕ ПОЛИОЛЕФИНА ИЗАЗВАНЕ ЗРАЧЕЊЕМ

В. Марковић, О. Гал и Д. Бабић

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

Полиетилен и његови кополимери при зрачењу се претежно умрежавају. Ефекат зрачења највише се одржава на механичке и вискоеластичне особине изнад температуре топљења. У овом раду мерени су затезна чврстоћа и развлачење, да би се одредиле вискоеластичне особине изазване зрачењем код полиетилена ниске густине и неких кополимера у аморфном стању. Мерења гел фракција и гел доза су такође представљена.

II-22. ОСТАТАК АТМОСФЕРСКЕ ДЕСТИЛАЦИЈЕ НАФТЕ — СИРОВИНА ЗА ПРОИЗВОДЊУ ЕКСТЕНДЕР И ПРОЦЕСНИХ УЉА

Д. Скала, Љ. Врховац, М. Гологлавић-Колб, М. Милошевић и
Z. Tahar-Cherif

Технолошко-металуришки факултет, Београд и Рафинерија уља „Београд“, Београд

У циљу развијања поступка за добијање процесних и екстендер уља за гумарску индустрију коришћен је остатак атмосферске дестилације нафте. Резултати карактеризације фракција добијених вакуум дестилацијом остатка показују да неке од њих имају особине погодне за примену као процесна уља. Рафинацијом одговарајућих фракција установљено је да садрже око 20 теж% ароматских једињења а остатак су претежно нафтенски и парафински угљоводоници, што указује да се овај атмосферски остатак (нафта „Велебит“ са Банатских поља) може успешно користити за добијање нафтенских процесних уља. У циљу одстрањивања ароматских једињења, нарочито бинуклеарних и супституисаних ароматских једињења, коришћене су две методе: екстракција са фурфуролом и рафинација са водоником уз примену различитих катализатора (Raney-Ni, Co-Mo и Pt на угљу) као и комбинација екстракције и хидрогеновања под благим условима. Све карактеристике добијених уља су у сагласности са конвенционалним нафтенским уљима па је њихов квалитет испитиван и у примени.

II-23. ОСТАТАК АТМОСФЕРСКЕ ДЕСТИЛАЦИЈЕ СИРОВЕ НАФТЕ — СИРОВИНА ЗА ПРОИЗВОДЉУ ЕЛЕКТРОИЗОЛАЦИОНИХ УЉА

Д. Скала, М. Бастић и Ј. А. Јовановић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Вакуум-дестилација атмосферског остатка сирове нафте употребљена је за припремање електроизолационог уља. Резултати специфичних карактеристика лакших фракција из вакуум дестилације показују да се неке од њих могу употребити као полазни материјал за даље пречишћавање коришћењем две методе: екстракција и/или хидрогеновање. У првом случају фурфурал је употребљен као екстракционо средство а у другом Re-Ni као катализатор у процесу хидрогеновања. Резултати ових испитивања су показали да вакуум дестилација остатка атмосферске дестилације домаће сирове нафте из Банатских поља („Велебит“) даје добра својства појединих фракција које су погодне за електроизолациона уља. Поред тога у лабораторијским и полу-индустријским условима произведена су и синтетичка електроизолациона уља која су употребљена за прављење различитих смеша S:P (синтетичка-природна) уља. Ове смеше су имале добру мешљивост и дале су боље резултате у њиховој примени као електроизолациона уља.

II-24. ХЕМИЈСКИ САСТАВ SATUREA HORTENSIS L.

Р. М. Палић и М. Ј. Гашић

Природно-математички факултет, Приштина и Природно-математички факултет, Београд

Испитиван је квалитативни састав и квантитативни садржај компонената етарског уља баштенске *S. hortensis* L. Гасно-хроматографском анализом етарског уља ове биљне врсте рода *Saturea* L. идентификовали смо 16 компоненти (од 27 регистрованих) тј. 97,65% од укупне масе. Главне компоненте чине γ-терпинен (37,03%) и карвакрол (51,28%). Такође је извршена упоредна гасно-хроматографска анализа угљоводоничних фракција *S. hortensis* L. и неких других врста рода *Saturea* L.

II-25. СИНТЕЗА И СТАБИЛНОСТ N,N-ДИАЛКИЛ-N'-ФЕНИЛУРЕИДОСИЛАНА

П. Р. Дворнић

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Детаљно је испитана синтеза бис(1,1-тетраметилен-3-фенилуреидо)диметилсила из пиролідона, диметилдихлорсила и фенил изоцијаната као полазних компоненти. Интерес за овим једињењем је у његовој потенцијалној корисности за увођење диметилсилнил групе у макромолекулске производе ре-

акцијом ступњевите полимеризације. За испитивање чистоће производа разрађен је поступак коришћењем ^1H NMR спектроскопије. Резултати су показали да се производи задовољавајућег степена чистоће (већег од 98%) не могу добити овим путем на температурама изнад 0° , већ да су увек задржани 1,1-тетраметил-3-фенилуреом која настаје као производ споредне реакције њихове хидролизе и која се, једном створена, веома тешко може издвојити. Детаљна испитивања реакције фенил изоцијаната и одговарајућег диаминосилана су, међутим, показала да се хемијски чист производ може добити на температурама испод -20° . Претпоставља се да је ово последица успоравања реакције хидролизе под овим условима, при којима се главна реакција и даље може одигравати. ^1H NMR спектроскопија је искоришћена и за испитивање стабилности бис(1,1-тетраметил-3-фенилуреидо)диметилсилана према дејству влаге током стајања у различитим атмосферским условима и температурама. Резултати су показали да је стабилност прилично ограничена и да се декомпозиција овог једињења у атмосфери ваздуха и азота одиграва према кинетичком закону првог реда и са енергијом активације у азоту од 11 kJ/mol.

III. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

СЕКЦИЈСКО ПРЕДАВАЊЕ

III-SP. ФИЗИЧКА ХЕМИЈА ГРАНИЧНИХ ФАЗА

Д. Вучелић

Природно-математички факултет, Београд

Физичкохемијске особине граничних фаза могу се знатно разликовати од особина одговарајућих фаза у равнотежи. Овај ефекат посебно је изражен када једну од равнотежних фаза представља чврсто тело. У таквим случајевима под дејством поља силе чврстог тела јавља се једно ново „стање“ са прелазним особинама између чврстог и течнoг.

Спектроскопска испитивања показују да су промене у примарним молекуларним структурама незнатне (ИЦ). Насупрот томе молекуларна организација и динамика мењају се у значајној мери. NMR спектроскопија даје прелазне вредности за спинску динамику све ближе течном стању, уколико је нижа топлота сорпције. Постоје преференцијалне конформације а у случају биомакромолекула у граничним фазама долази чак до промене секундарне и терцијарне структуре. (Лизозим, парвалбумин, Iac-репресор, DNK). Насупрот томе добијени резултати за топлотни капацитет у широком опсегу око собне температуре у потпуности одговарају топлотним капацитетима чврсте фазе. Тек на вишим температурама топлотни капацитети се приближују вредностима за течну фазу. Ефекат је израженији што је виша топлота сорпције (вода у граничним фазама: зеолита, активног угља, силикагела, протеина, хипофизе и надбубрежне жлезде).

Фазни прелази. Утврђено је постојање фазних прелаза типа „топљења“ померених ка знатно нижим температурама у односу на фазне прелазе у чистом стању. Откривени прелази типа „кључања“ померени су за 20—30 степени на више. Померање поново прате топлоте сорпције.

На основу ових испитивања може се „стање“ у граничним фазама представити моделом у коме долази до брзе размене молекула (као у течности) између просторно уређених минимума енергије (као код чврстог тела). Boltzmann-ова расподела која регулише скокове по енергијским нивоима брзо се мења са температуром. Отуда класичне кинетичке једначине доводе до аномалних вредности за енергије активације и предекспоненцијалне факторе.

Захваљујући овако специфичном стању система у неким случајевима може доћи до аномално високих проводљивости јона или слободних радикала (зеолит, меланин). Особитост граничних фаза пружа различите могућности примене: термосорпциона регулација, сорпциони сензори водене паре, сорпционе станице са хладном регенерацијом, „Knudsen-ови изолатори“, топлотни акумулатори“, површински активна компонента за замену Na-триполифосфата и др.

III-1. МАСЕНОСПЕКТРОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ИНЕРТНИХ ГАСОВА КОРИШЋЕЊЕМ ТРОХОИДАЛНОГ ЕЛЕКТРОН МОНОХРОМАТОРА И ИНВЕРЗНЕ КОНВОЛУЦИОНЕ МЕТОДЕ

М. Вељковић, О. Нешковић, М. Б. Милетић, Д. Голобочанин и К. Ф. Змбов

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

Испитивана је једнострука и вишеструка јонизација Ar , Kr , Xe и Ne у области у близини прага за јонизацију помоћу инверзне конволуционе методе и трохоидалног електрон монохроматора. На кривама јонизационе ефикасности примећене су многе структуре проистекле као резултат ауто-јонизације. Енергетске вредности ових структура упоређене су са резултатима фотонског удара, спектроскопских испитивања и са израчунатим вредностима ексцитованих нивоа испитиваних врста.

III-2. ЈОНИЗАЦИЈА И ФРАГМЕНТАЦИЈА ОКСИФЛУОРИДА ФОСФОРА ЕЛЕКТРОНСКИМ УДАРОМ

О. Нешковић, М. Б. Милетић, М. Вељковић, Д. Голобочанин и К. Ф. Змбов

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

Дат је приказ релативних интензитета и појавних потенцијала позитивних јона у масеном спектру POF_3 . Упоредо са вероватним фрагментационим путевима дате су и топлоте формирања неких позитивних јона, као и јонизациони потенцијали за POF_2 и POF . Резултати су упоређени са доступним подацима за оксихалиде V групе, одговарајућим спектроскопским подацима и са резултатима теоријских израчунавања.

III-3. МАСЕНОСПЕКТРОМЕТРИЈСКА АНАЛИЗА САСТАВА ПЛАЗМЕ ЕЛЕКТРИЧНОГ ЛУКА КОЈИ ГОРИ У ПРИСУСТВУ ЕТАНОЛА

Г. Вуксан, Н. Икономов, Н. Ковачић и М. Тодоровић

Природно-математички факултет, Београд

Анализиран је састав плазме вертикалног електричног лука који гори у присуству етанола под нормалним притиском. Масеноспектрометријски подаци указују на присуство C_2H_2 и H_2 . Узимајући у обзир одређене хемијске реакције између C и H израчунат је однос парцијалних притисака C_2H_2 и H_2 . На основу експериментално одређених парцијалних притисака C_2H_2 и H_2 и теоријски израчунатог односа C_2H_2 и H_2 одређена је средња температура анализираног узорка плазме.

III-4. ЕНЕРГЕТСКИ БИЛАНС ЈОНСКО/МОЛЕКУЛСКИХ РЕАКЦИЈА ТИПА 10/20 У МАСЕНОЈ СПЕКТРОМЕТРИЈИ

Т. Аст

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Јонско/молекулске реакције типа $A^+ + N \rightarrow A^{2+} + N + e^-$, где је A^+ моноатомни јон образован у јонском извору масеног спектрометра, а N атом или молекул сударног гаса (најчешће азот), примењене су за проучавање двадесетак елемената периодног система, укључујући племените гасове, халогене елементе, неметале и метале. Енергетски биланс ових реакција омогућава одређивање друге јонизационе енергије за испитивану врсту; међутим, у многим случајевима, констатовано је такође присуство побуђених електронских стања јона A^+ , тако да се горња реакција може користити за одређивање енергетског профила јонског зрака.

III-5. ^{13}C NMR СПЕКТРИ ЦИКЛИЧНИХ КЕТОНА: ЦИКЛОПЕНТАДЕКАНОН

Д. Јеремић, М. Љ. Михаиловић и С. Милосављевић

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

У оквиру испитивања механизма настанка кетона при олово-тетраацетатним оксидацијама секундарних алкохола извршене су оксидације 1-деутерио-циклопентадеканола у бензолу под термичким (80°) и фотолитичким (20° , UV) условима. Масени спектри кетона, изолованих из реакционих смеша помоћу препаративне гасне хроматографије, указали су на настајање знатног процента монодеутерисаног кетонског производа и то: 42% у термичкој и 67% у фотолитичкој реакцији. У циљу одређивања положаја деутеријума у овим кетонима примењена је ^{13}C NMR спектроскопија. Изотопна ^{13}C померања индикована деутеријумом, као и константе спрезања $^{13}\text{C}-^2\text{H}$ измерене у спектрима кетонских производа и специфично обележених једињења (2- ^2H -, 6- ^2H - и 2,2,15,15-циклододеканола) недвосмислено су показале да се деутеријум у кетонским производима налази искључиво на C(6).

III-6. АНАЛИЗА ВИБРАЦИОНОГ СПЕКТРА МЕТАНА

Д. З. Марковић, С. Р. Стојковић и С. В. Рибникар

Природно-математички факултет, Београд

Из података инфрацрвених и раманских спектра метана у гасовитом, раствореном и течном стању нађени су слогови констаната анхармоничности овог молекула. Према израчунатом спектру изведена је нова асигнација за неке од познатих трака у блиској инфрацрвеној области.

III-7. ИЦ СПЕКТРОСКОПСКО ИСПИТИВАЊЕ ЗЕОЛИТА ФОЖАСИТНОГ ТИПА

В. Радак, У. Миоч и Т. Ђеранић

Природно-математички факултет, Београд

У ИЦ спектрима X зеолита који садржи катјоне двовалентних метала, на обичној температури, запажене су извесне промене у интензитету и положају апсорпционих трака у односу на основни облик зеолита. Посебна пажња обрађена је на појаву нових трака у области $1700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. Интензивне траке приписане су карбонатним врстама створеним од апсорбованог CO_2 из ваздуха. Праћене су промене које се у испитиваној области ИЦ спектра јављају при загревању од собне температуре до 673 K . Уочена је зависност фреквенције испитиваних трака од природе замењених катјона. На основу идентификованих трака претпостављени су положаји замењених двовалентних катјона у испитиваним зеолитима.

III-8. ЗАВИСНОСТ ПРОМЕНЕ ИНТЕНЗИТЕТА СПЕКТРАЛНИХ ЛИНИЈА И ТРАКА КАЛЦИЈУМА У ПРИСУСТВУ ФЛУОРА ОД ЊИХОВИХ ЕКСЦИТАЦИОНИХ ПОТЕНЦИЈАЛА

Ј. Радић-Перић

Природно-математички факултет, Београд

Испитиван је утицај промене температурске расподеле и састава плазме једносмерног електричног лука, услед додатка флуора, на интензитете спектралних линија и трака калцијума. Комбиноване су расподеле температуре у луку, добивене експериментално коришћењем пара линија Zn, са рачунањем састава плазме уз претпоставку локалне термичке равнотеже. Посебно је испитивана зависност промене интензитета линија и трака од њиховог ексциационог потенцијала.

III-9. ИНТЕРПРЕТАЦИЈА ЕЛЕКТРОНСКОГ СПЕКТРА BH_2 -РАДИКАЛА НА ОСНОВУ AB INITIO РАЧУНА

М. Перић и М. Крмар

Природно-математички факултет, Београд

Применом ab initio SCF и CI методе добивене су потенцијалске површине за два најнижа електронска стања BH_2 радикала. На основу њих израчунати су вибрациони нивои и таласне функције. Посебна пажња посвећена је при том интеракцији електронског и вибрационог кретања (Renner-Teller-ов ефекат). Резултати рачуна омогућили су интерпретацију експериментално добијеног спектра. Констатована је потреба за корекцијом асигнације опажених трака.

III-10. ТЕОРИЈСКО ИСТРАЖИВАЊЕ САВИЈАЈУЋИХ ВИБРАЦИЈА У ТРОАТОМСКИМ МОЛЕКУЛИМА

М. Крмар и М. Перић

Природно-математички факултет, Београд

Развијена је метода за теоријско третирање неинфинитезималних савијајућих вибрација у троатомским молекулима. Оператори кинетичке и потенцијалске енергије развијају се у Maclaugin-ове редове, а вибрационе енергије и таласне функције добивају се примјеном варијационе методе. Упоређене су различите форме оператора кинетичке енергије.

III-11. НОВ МЕТОД ИЗРАЧУНАВАЊА ПАРАМЕТАРА КРИВИХ ЈОНИЗАЦИОНЕ ЕФИКАСНОСТИ

Д. Голобочанин, О. Нешковић, К. Змбов, М. Вељковић и М. Милетић

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

Развијен је нов метод оцене параметара кривих јонизационе ефикасности комбиновањем две добро познате методе: EDD и STS. За прецизнија израчунавања употребљен је метод Монте Карло. Ова процедура је успешно примењена за израчунавање појавних потенцијала јона племенитих гасова.

III-12. ИЗРАЧУНАВАЊЕ КАРАКТЕРИСТИЧНИХ ЗАПРЕМИНА МАТЕРИЈЕ ПОБОЉШАНОМ ТЕОРИЈОМ САВИЋ-КАШАНИН

Д. Стоиљковић и С. М. Јовановић

Технолошки факултет, Нови Сад и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Преглед објављених експерименталних података о карактеристичним запреминама материје (критична запремина V_c , запремина чврсте сфере b_0 , коволумен b , запремина чврсте фазе у тројној тачци $V_{t,s}$ и запремина на апсолутној нули V_0) је показао да постоји одређени однос између ових запремина. У овом раду је показано да се односи ових запремина могу објаснити побољшаном теоријом Савић-Кашанин. Развијена је метода за израчунавање карактеристичних запремина.

III-13. О ЗЕЉДОВИЧЕВОМ КОРЕКЦИОНОМ ФАКТОРУ У ИЗРАЗУ ЗА БРЗИНУ НУКЛЕАЦИЈЕ

Ј. Колар-Анић и Р. Balescu

Природно-математички факултет, Београд и Faculté des Sciences, Bruxelles

Дискутован је Зељдовичев корекциони фактор у изразу за брзину нуклеације, рачунат за различите кинетичке моделе кондензације паре.

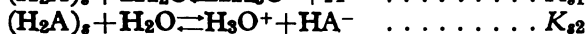
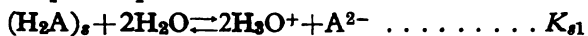
III-14. ПРОУЧАВАЊЕ ХЕТЕРОГЕНИХ РАВНОТЕЖА ИЗМЕЂУ ТЕШКО РАСТВОРНИХ ДИПРОТИЧНИХ КИСЕЛИНА И ЊИХОВИХ

ЗАСИЋЕНИХ РАСТВОРА

Т. Ј. Јањић, М. Б. Пасуљ и Л. Б. Пфент

Природно-математички факултет, Београд и Фармацеутички факултет, Београд

Проучавање су хетерогене равнотеже које се јављају у системима који се састоје од тешко растворних дипротичних киселина (H_2A) и њихових засићених раствора:



Проучавањем су обухваћене 1,2-бензен-дикарбонска киселина, 1,3-бензен-дикарбонска киселина, 1,4-бензен-дикарбонска киселина и 1,6-хексан-дикарбонска киселина. За одређивање одговарајућих равнотежних константи примењене су три независне методе, описане у једном нашем ранијем раду, и то: метода функције грађења, метода одређивања протона везаних за киселину у раствору и метода одређивања растворљивости. Добивени резултати били су међусобно добро сагласни. Поред тога, на основу добивених равнотежних константи у хетерогеним системима израчунате су киселинске константе испитиваних киселина и оне су биле сагласне са онима које су одређене непосредном титрацијом одговарајућих хомогених система (раствора) по методи Rossotti-Rossottiја.

III-15. ГАСНО-ХРОМАТОГРАФСКО ИСПИТИВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈА У РАСТВОРИМА N-ЦИКЛОХЕКСИЛФОРМАМИДА

А. Николић, Н. Кобиларов и А. Брзић

Природно-математички факултет, Нови Сад

Испитивано је понашање низа угљоводоника и њихових хлорних деривата у стационарној фази, N-циклохексилформамиду, методом гасне-подеоне хроматографије. Одређени су коефицијенти активности при бесконачном разблажењу за различите температуре. Такође су одређени и термодинамички параметри раствора, H_s и S_s , као и допунски параметри G^E , H^E и S^E . На основу добијених резултата разматране су интеракције у испитиваним растворима.

III-16. ТОПЉЕЊЕ И КРИСТАЛИЗАЦИЈА ОЗРАЧЕНОГ ПОЛИ-1-БУТЕНА, МОДИФИКАЦИЈЕ I

В. Марковић, А. Шафрањ и Џ. Силвермен

*Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, Винча—Београд и
Institute for Physical Science and Technology, University of Maryland, USA*

Кристализацијом из растопа формира се термодинамички нестабилна модификација II, која стајањем на собној температури трансформацијом у

чврстој фази прелази у стабилну модификацију I. Узорци поли-1-бутена озрачивани су гама зрацима. За разне вредности апсорбоване дозе праћено је топљење, кристализација и формирање гела, а такође су снимљени ИЦ спектри и одређивана густина. Показано је да је трансформација модификације II у модификацију I у чврстој фази бржа код озрачених узорака него код неозрачених.

III-17. КОМПЛЕКСНА ЈЕДИЊЕЊА Fe(III)-ТЕТРАЦИКЛИНА

Д. Веселиновић и М. Јеликић

*Природно-математички факултет, Београд и Фармацеутички
факултет, Београд*

На основу спектрофотометријских мерења, применом Job-ове, Bent-French-ове и методе моларних односа, нађено је да Fe(III) и тетрациклин образују у киселој средини (pH око 2,00) комплекс састава 1:1 ($C_{22}H_{24}N_2O_8H^+$)- $Fe^{+3}]^{+4}$. Притеном Job-ове методе, при чему је коришћено мерење промене pH раствора, потврђен је састав добијеног комплекса. Константа стабилности је одређена применом Job-ове и Bent-French-ове методе.

III-18. ИЗОТОПСКИ ЕФЕКТИ НА НАПОНУ ПАРЕ АЦЕТАЛДЕХИДА

Љ. Петковска, О. Нешковић и Ј. Пупезин

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

Мерен је напон паре CH_3CHO у температурској области 201 до 249 К и разлике напона пра CH_3CHO — CH_3CDO , CH_3CHO — CD_3CDO и CH_3CHO — CD_3CHO у температурској области 203 до 290 К. Експериментални подаци су апроксимирани Antoine-овом једначином $\log p = 9,391 + 1153,7/(243,62 + t)$. Подаци за разлике напона пара између CH_3CHO и његових изотопских врста показују да је напон паре CH_3CDO и CD_3CDO мањи а напон паре CD_3CHO већи од напона паре CH_3CHO . Једначине, које показују однос напона паре поједине изотопске врсте и обичног ацеталдехида су респективно: $\ln(p_D/p_H) = -3,780/T - 1825,02/T^2$, $\ln(p_D/p_H) = 5,037/T - 2903,92/T^2$ и $\ln(p_D/p_H) = -8,531/T + 1228,02/T^2$.

III-19. ТОПЛОТЕ КВАШЕЊА КВАРЦНОГ ПЕСКА, БЕНТОНИТА И ЊИХОВИХ СМЕША

С. Миловић, В. Павасовић и Г. Каневче

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

Мерене су топлоте квашења кварцног песка, бентонита и њихових смеша у воденим и неводеним растворима, при 298 К, употребом калориметра диференцијалног типа са изотермским омотачем. Добијене топлоте квашења су корелисане са почетном влажношћу смеше кварцни песак-бентонит.

IV. ЕЛЕКТРОХЕМИЈА

IV-SP. НОВА ТЕХНОЛОГИЈА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКОГ ТАЛОЖЕЊА МЕТАЛА

М. Максимовић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Већ доста дуго се зна да примена периодично променљивих струја у галванској техници повољно утиче на квалитет добијених металних талоба. Овакви режими рада заснивају се на таложењу метала асиметричном синусном струјом, реверсном и пулсирајућом струјом. Таложење асиметричном синусном струјом заснива се на суперпозицији наизменичне на константну катодну струју. Реверсна струја се састоји од наизменичних пулсева катодне и анодне струје. Пулсирајућа струја је специјалан случај реверсне струје, без анодних пулсева уместо којих су периоди безструјности. Старија истраживања у овој области односе се углавном на реверсну струју. У последње време тежиште се помера ка пулсирајућој струји, која обећава широку примену у индустрији. Пулсирајућа струја се карактерише са три независна параметра:

- а) густином струје у току пулса,
- б) временом трајања пулса и
- с) временом трајања паузе.

Варијацијама ових параметара могу се мењати услови транспорта масе као и услови електрокристализације, адсорпције и десорпције. У тако широком опсегу услова рада могу се добити талози унапред одређених особина и квалитета. Већи број аутора проучавао је предности рада са пулсирајућом струјом у односу на конвенционалан начин, при чему су дошли до закључака да рад са пулсирајућом струјом доводи до:

- а) смањења порозности,
- б) побољшања адхезије,
- с) побољшања расподеле талоба,
- д) веће покривне моћи,
- е) побољшања таложне моћи,
- ф) побољшања физичких особина и
- г) смањења унутрашњих напона талоба метала.

IV-1. МЕХАНИЗАМ И КИНЕТИКА АНОДНЕ ОКСИДАЦИЈЕ ХАЛКОПИРИТА У КИСЕЛОМ ХЛОРИДНОМ СИСТЕМУ

З. Д. Станковић

Технички факултет, Бор

Коришћењем галваностатске и хронопотенциометријске методе одређени су неки од параметара анодне оксидације природног поликристалног минерала халкопирита у киселим хлоридним системима. Испитана је такође и зависност стационарног потенцијала од појединих јонских врсти у сулфатном систему.

IV-2. АНОДНО ПОНАШАЊЕ ХАЛКОЗИНА У ХЛОРОВОДОНИЧНИМ РАСТВОРИМА

В. Златковић

Технички факултет, Бор

Проучавано је анодно понашање халкозина у хлороводоничним растворима. Брзина анодног растварања халкозина зависи од концентрације купријона, а Tafel-ови нагиби имају вредност од око 120 mV. Показано је да мирујући потенцијал халкозина зависи од активности Cu^{++} јона у раствору.

IV-3. АНОДНИ ПРОЦЕСИ НА ГВОЖЂУ У АЛКАЛНИМ РАСТВОРИМА

Д. М. Дражић и Chen Shen Hao

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

Експериментално је проучавано анодно растварање гвожђа у активној области растварања у ширем опсегу концентрација калијум-хидроксида (0,05—5 М). Претходним катодним поларизовањем електроде са око 2 mA/cm² постигнута је добра репродуктивност мерења, која су као дијагностичке критеријуме за анализу механизма реакције дала: анодни нагиб 60 mV/dek. и ред по OH^- јонима $n_{\text{OH}} = 1$. Анализирани су вероватни механизми ове анодне реакције.

IV-4. УТИЦАЈ ХЛОРИДА НА АНОДНО РАСТВОРАЊЕ АЛУМИНИЈУМА

Љ. Атанасоска, А. Р. Деспић и Д. М. Дражић

Институт техничких наука САНУ и Технолошко-металушки факултет, Београд

Мерена је импеданса површине алуминијума високе чистоће урођеног у раствор натријум-хлорида у зависности од концентрације соли и густине струје анодног растварања. Установљено је да се у концентрованим растворима

хлорида импеданса може представити простим Randles-овим еквивалентним колом чија зависност од густине струје указује на активационо контролисан процес растварања. Са разблажењем раствора међутим, долази до деформације импедансног дијаграма у комплексној равни која указује на сложеност механизма растварања.

IV-5. ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И СТРУКТУРА RuO_2 — TiO_2 ПРЕВЛАКЕ У ХЛОРИДНИМ РАСТВОРИМА. УТИЦАЈ ТЕМПЕРАТУРЕ ФОРМИРАЊА И КОЛИЧИНЕ ПРЕВЛАКЕ

Н. В. Крстајић, М. Д. Спасојевић, М. Ј. Шљукић и Р. Т. Атанасоски

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Металуршки факултет, Титоград

У нашем ранијем раду је био установљен оптималан састав превлаке на бази RuO_2 — TiO_2 у односу 40:60% mol. Одређивањем количине рутилне фазе у превлаци помоћу дифрактограма, површинских својстава преко цикличних волтамограма и електрохемијске активности за реакцију издвајања хлора преко потенцијала на датој густини струје, у овом раду је утврђено да је оптимална температура формирања превлаке око 500° . На сличан начин је установљено да је оптимална количина рутенијума и титана у превлаци око 10 g/m^2 .

IV-6. СИМУЛАЦИЈА ПОТЕНЦИОДИНАМИЧКИХ ВОЛТАМОГРАМА ЗА СЛУЧАЈ ТАЛОЖЕЊА И РАСТВОРАЊА МЕТАЛА НА НЕСРОДНОЈ ПОДЛОЗИ

А. Р. Деспић, М. Г. Павловић и М. Д. Дражић

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

На потенциодинамичком волтамограму за инертну електроду у раствору металних јона јавља се карактеристична петља струје када се катодно од равнотежног потенцијала разелектрисања ових јона, метал таложи уз повећање површине због тродимензионалног раста кристала. У овом раду учињен је покушај квантитативне интерпретације ове петље коришћењем стохастичког и детерминистичког модела за појаву кристалних нуклеуса на подлози и коалесценцију кристала током раста. Показано је да су разлике између два модела незначајне те да детерминистички модел има предност једноставније математичке обраде.

IV-7. КОМПАРАТИВНО ИСПИТИВАЊЕ ОКСИДАЦИЈЕ ФОРМАЛДЕХИДА НА ПЛЕМЕНИТИМ МЕТАЛИМА У АЛКАЛНОМ ЕЛЕКТРОЛИТУ

М. Аврамов-Ивић, А. Трипковић и Р. Аџић

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Оксидација формалдехида је од интереса због тога што је тај молекул потенцијално гориво за горивне спрегаве и што се јавља као интермедијар при оксидацији других органика. За разлику од киселог електролита, у алкалном се запажају значајне струје оксидације овог молекула. У овом испитивању је нађено да злато показује највећу активност, што је од практичног и теоријског интереса. Поређење активности Au, Ag, Ir, Pt, Pd и Rh електроде не даје тзр. вулканску криву, која се налази за оксидацију других органика. Разлози оваког понашања формалдехида и анализе активности и особности горњих електрода биће изложени.

IV-8. ФАКТОРИ СТАБИЛНОСТИ РАВНОТЕЖНИХ ПРОЦЕСА НА ГРАНИЧНОЈ ПОВРШИНИ: ОКСИД — ЕЛЕКТРОЛИТ

Л. Миховиловић и С. Вељковић

Природно-математички факултет, Београд

Испитивана је модификација карактеристичних параметара електричног двоструког слоја на реверзибилној међуповршини: оксид-водени раствор киселине, у условима појачане хидратације површине, и у присуству комплексирајућих и оксидујућих супстанција (H_2O_2 , J_2/JO_3^- , оксална киселина и др.), код Al_2O_3 и TiO . Одређена је паралелна промена кинетичких величина, k_r и E_{akt} , растварања оксида при истим условима. Добијена је задовољавајућа корелација тих података са прорачунатим вредностима k_r , уз услов да је адсорпција H^+ јона одлучујући процес. Генерална адсорпциона изотерма је: $a_{\text{H}^+}b = f(\theta)$, где је b равнотежна константа, одн. $b = \exp(-\Delta G^\circ + A_{el-stat.})$, па самим тим зависи и од константи стабилности свих површинских врста, које истовремено утичу и на испитане k_r и на параметре реверзибилне међуповршине. Код TiO се јавља велика модификација кинетике растварања.

IV-9. ОСОБИНЕ ГРАНИЧНЕ ПОВРШИНЕ МЕТАЛ/ЧВРСТ ЕЛЕКТРОЛИТ

С. Ментус, М. Шушић и С. Гајинов

Природно-математички факултет, Београд

Разматране су специфичности граничне површине метал/чврст електролит и њихов утицај на тачност мерења електричних, електрохемијских и других физичкохемијских особина. Показан је начин за разликовање особина електролита од особина граничне површине при импедансним мерењима.

IV-10. СОРПЦИЈА ЈОНА АЛКАЛНИХ МЕТАЛА НА МЕЂУПОВРШНИИ ЦИРКОНИЈУМОКСИД/ВОДЕНИ РАСТВОР ЕЛЕКТРОЛИТА

С. Миловић, З. Илић и М. Копечни

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

Испитивана је сорпција Li^+ , Na^+ и K^+ -јона на граничној површини цирконијумоксид/водени раствор електролита, методом потенциометријске титрације. Сорпција јона је изучавана из раствора концентрације 0,1 до 1,0 mol dm^{-3} и до вредности $\text{pH}=10$. Израчунате су константе јонизације површинских хидроксилних група као и константе јонизације површинских комплекса. Нађено је, да се тачка нултог наелектрисања испитиваног узорка цирконијумоксида налази при $\text{pH}=4$.

IV-11. АНОДНИ МАТЕРИЈАЛИ У ЕЛЕКТРОЛИТИЧКОЈ ОКСИДАЦИЈИ ХЛОРАТА

В. Филиповић, Н. Крстајић, М. Спасојевић, Р. Атанасоски и Б. Николић

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

Као анодни материјал у електролитичкој производњи перхлората углавном се користи платина, захваљујући њеним електрохемијским карактеристикама. Међутим због потрошње скупе платине у процесу, данас се настоји да се овакав анодни материјал замени јефтинијим. У том смислу овај рад даје основне електрохемијске показатеље анодних материјала формираних катализовањем инертне подлоге (нпр. титан) погодним оксидним структурама (нпр. оксидиоксид или оксиди племенитих метала).

V. АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

V-SP. ЈОНОСЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ

М. С. Јовановић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Јоноселективна електрода, спрегнута преко погодног волтметра са одговарајућом референтном електродом, представља данас јевтино и у не малом броју случајева, поуздано оруђе аналитичара како при потенциометријским титрацијама, тако и при директним мерењима потенцијала индикаторске електроде.

Почетак развоја јоноселективних електрода, кроз испитивање понашања стаклене мембране, датира још с почетка овог века. Више него седамдесетогодишњи, теоријски и експериментални развој стаклене електроде селективне према водониковим јонима учинио је, да се она данас употребљава на начин који је свима више него познат. Ово међутим не може да се каже и за електроде селективне према другим катјонским или анјонским врстама — почетак њиховог развоја датира само двадесетак година уназад. Те друге јоноселективне електроде, мада се успешно могу да примене при потенциометријским титрацијама, захтевају примену баждарних дијаграма и често показују суб-нернстовску зависност када се директно мери потенцијал проузрокован активитетом одговарајуће јонске врсте у раствору.

Свака јоноселективна електрода у основи представља матрицу која је сем у ретким изузецима, фиксирана на крају стаклене или пластичне цеви и у којој је или инкорпорирана одговарајућа врста кроз свој тешко растворан облик, или је такво једињење утрљано у матрицу, или се ради најзад о моноили поликристалу тешко растворног једињења запремине неколико mm^3 . У било ком случају, на додирној површини фаза електрода/електролит, захваљујући различитим нивоима хемијског потенцијала врсте у раствору и у чврстој фази мембране, успоставља се електродни потенцијал чији се сигнал или применом унутрашњег референтног раствора, или „чврстим контактом“ (електронско провођење) саопштава мерном инструменту, најчешће рН-метру.

Веома важну карактеристику јоноселективних електрода представља њихов „кофицијенат селективности“, а који је изражен односом активитета јонске врсте према којој је електрода селективна, и активитета ометајуће врсте. Тај однос мора да буде мањи од јединице и уколико је овој ближи, електрода је мање селективна на „примарне јоне“. Ометајуће јонске или молекулске врсте су све оне, које са јоном, компонентом мембране, дају мање растворно једињење, па се отуда, електроактивни материјал, сензор, тражи међу најмање растворним одговарајућим једињењима.

V-1. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈА БИС-ПИРАЗОЛИН-ИЛАЗО-ХРОМОТРОПНЕ КИСЕЛИНЕ СА БАКРОМ И НИКЛОМ

В. Васић, О. Молнар и А. Мук

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

Спектрофотометријски су испитане реакције образовања комплекса реагенса 2,7-бис-(пиразолин-3(5)-илазо)-1,8-диоксинафтален-3,6-дисулфонске киселине са бакром и никлом. Нађено је, да у области киселости рН од 2 до 14 овај реагенс са бакром образује три типа, а са никлом два типа комплекса. Продискутована је аналогија између спектара појединих комплекса са спектрима одговарајућих јонских стања реагенаса. Одређен је састав комплекса и израчунате константе стабилности.

V-2. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ БЕРИЛИЈУМА И ЦИРКОНИЈУМА ПОМОЋУ РУТИНА

Л. Б. Пфент, С. Петровић и А. Ђорђевић

Природно-математички факултет, Београд

Описане су нове спектрофотометријске методе за одређивање берилијума, односно цирконијума помоћу рутина у 50%-тном (v/v) метанолу. Обе методе заснивају се на грађењу комплекса састава 1:1. Моларни апсорпциони коефицијент берилијум-рутин комплекса у присуству ацетатног пуфера [рН(R)=6,4] износи $(1,01 \pm 0,03) \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2$ на 410 nm, а Вееров закон важи за концентрације берилијума до $0,63 \mu\text{g cm}^{-3}$. Молеарни апсорпциони коефицијент цирконијум-рутин комплекса у присуству хлороводоничне киселине концентрације $1,2 \text{ kmol m}^{-3}$ на 420 nm износи $(2,01 \pm 0,04) \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2$, а Веер-ов закон важи за концентрације цирконијума до $3,64 \mu\text{g cm}^{-3}$. Поред тога, у раду је испитана и селективност описаних метода.

V-3. ОДВАЈАЊЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЈА СИНТЕТИЧКИХ ОРГАНСКИХ ПИГМЕНАТА У СЛИКАРСКИМ БОЈАМА ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ТАНКОМ СЛОЈУ

М. Ристић-Шолајић, Г. Миловановић и Т. Јањић

Природно-математички факултет, Београд

Испитани су синтетички органски пигменти са и без азо групе, који су најчешће заступљени у сликарским уљаним и акрилним бојама. Одвајање ових пигмената извршено је хроматографијом на танком слоју силика-гела. Раствори пигмената у диметилсулфоксиду, концентрованој сумпорној киселини и смеси етанола и натријум-хидроксида хроматографисани су у следећим системима растварача: бензол-циклохексан-хлороформ-50% сирћетна киселина

(6:2:1:1) и етаноламин-диметилсулфоксид-бензол (1:3:1). Овај поступак је примењен за анализу сликарских уљаних и акрилних боја за које је утврђено да садрже испитане пигменте појединачно и у смешама.

V-4. ОДВАЈАЊЕ И СЕМИКВАНТИТАТИВНО ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРО КОЛИЧИНА ЦИРКОНИЈУМА(IV) И ТИТАНА(IV) ХРОМАТОГРАФИЈОМ НА ТАНКОМ СЛОЈУ СИЛИКА ГЕЛА Н

Л. Б. Пфент и В. Ж. Пашајлић

Природно-математички факултет, Београд

Описана је хроматографска метода за одвајање и истовремено семиквантитативно одређивање микро количина цирконијума(IV) и титана(IV) у смеши са већим бројем неорганских јонова на танком слоју модификованог силика гела Н. Као растварач коришћена је смеша хлороводоничне киселине (6 kmol m^{-3}), ацетил ацетона и сумпорне киселине (9 kmol m^{-3}) у односу 60:2:1 (v/v/v), а развијање је трајало око 20 минута. R_f -вредност цирконијума износила је 0,6, титана 0—0,3 (развучена мрља), док су R_f -вредности осталих испитиваних јонова износиле око 1. Цирконијум и титан одређивани су визуелном колориметријом мрља после изазивања хроматограма ализарином S. Описана метода омогућава одређивање од 1 до 7 μg цирконијума(IV) и од 2 до 7 μg титана(IV) са релативном грешком мањом од 7,5%.

V-5. ТИТРАЦИЈЕ НЕКИХ НОВОСИНТЕТИЗОВАНИХ СТЕРОИДНИХ БАЗА У НЕВОДЕНОЈ СРЕДИНИ

Ф. Ф. Гал, Д. А. Миљковић, К. М. Гаши и Д. Љ. Кузмић

Природно-математички факултет, Нови Сад

Извршене су потенциометријске и каталитичке термометријске титрације неких новосинтетизованих стероидних база, које садрже пиридински прстен у молекули помоћу $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ перхлорне киселине у сирћетној киселини. Одређиване су количине од 15,3—37,7 mg различитих база са релативном стандардном девијацијом мањом од 0,89%. Резултати појединачних одређивања испитиваних једињења добивени каталитичком термометријском и потенциометријском титрацијом се међусобно слажу. Користећи податке потенциометријских титрација израчунате су pK вредности испитиваних једињења и дата су могућа објашњења за разлике које су последица геометријске изомерије одређених деривата. Добивени резултати показују да ова једињења спадају у јаче базе (pK 6,18—7,03) у сирћетној киселини. Такође је утврђено да увођење једне винил-групе у α -положај пиридинског језгра битно не утиче на базност једињења. Одређивање изомерних кетона 3 β -ацетокси-17-пиколинилиден-5-андростен-16-она у смеши успешно је извршено потенциометријском титрацијом само у анхидриду сирћетне киселине.

V-6. НОВЕ КАТАЛИТИЧКЕ ТИТРАЦИЈЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ОРГАНСКИХ БАЗА У НЕВОДЕНОЈ СРЕДИНИ

Ф. Ф. Гал и А. С. Топалов

Природно-математички факултет, Нови Сад

Испитиване су нове могућности за каталитичко термометријско одређивање завршне тачке кулометријских титрација органских база. Неутрализационе титрације су вршене у смеси ацетанхидрид, стирен, сирћетна киселина (3:2,5:1). Као проводна со коришћен је натријум-перхлорат ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), а генераторска електрода је била од платине. Извршене су и волуметријске титрације, при чему је као титрационо средство коришћен стандардни раствор перхлорне киселине у сирћетној киселини ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$). За одређивање завршне тачке титрације примењена је егзотермна реакција полимеризације стирена која је катализована првим вишком киселине. Ток титрације је праћен термометријски и фотометријски уз континуално регистровање титрационих кривих. Одређиване су количине од 0,9—1,8 mg разних база са максималном стандардном девијацијом мањом од 1,1%. Постигнути резултати су у сагласности са резултатима добивеним упоредним методама.

V-7. ПРОУЧАВАЊЕ НЕКИХ РЕАКЦИЈА ИЗМЕЂУ СУЛФАТА И ЗЕМНОАЛКАЛНИХ МЕТАЛА У СМЕСИ, МЕТОДАМА ТИТРАЦИЈЕ ЗАСНОВАНИМ НА ЕМИСИОНОЈ И АПСОРПЦИОНОЈ СПЕКТРОМЕТРИЈИ

Д. Ђ. Стојановић, С. Д. Николић и В. Ј. Вајганд

Институт за примену нуклеарне енергије у пољопривреди, ветеринарству и шумарству, Земун и Природно-математички факултет, Београд

За проучавање реакција које се одигравају у процесу испаравања капи раствара у пламену ваздух-водоник, у овом раду су примењене методе титрације описане у нашим претходним радовима. Суштина ових метода је у томе што се базирају на образовању термостабилних једињења између неког метала М и анјона инхибитора $X(M+X \rightarrow MX)$. У процесу испаравања капи раствора, било да се М титрује са X, или обрнуто, аутоматски се на писачу региструју промене у емисији или апсорпцији метала М. На овај начин се добијају криве карактеристичног облика, са одређеним молским односима M/X у карактеристичним тачкама. На бази ових односа се могу извести закључци о реакцијама између М и X. У овом раду су приказани резултати добијени при титрацији смеша $Ca+Ba$ и $Ca+Sr$ раствором сулфата, при чему су регистроване промене у емисији CaO траке на 622 nm и $CaOH$ траке на 554 nm, као и промене у апсорпцији Ca на 422 nm. На бази молских односа M/X , изведени су закључци о редоследу реакција и неким квантитативним променама до којих долази у процесу испаравања капи раствора.

V-8. КИНЕТИЧКО ОДРЕЂИВАЊЕ МИКРО-КОЛИЧИНА $C_2O_4^{2-}$ ЈОНА У РАСТВОРУ

Р. Игов, Г. Милетић, Т. Пецев и С. Рашић

Филозофски факултет, Нини и ЕИ, Нини

За одређивање микро количина $C_2O_4^{2-}$ јона у раствору коришћено је њихово инхибиторско дејство на реакцију оксидације КЈ водоникпероксидом која је катализована WO_4^{2-} јонима. Одређени су оптимални услови одигравања реакције за одређивање $C_2O_4^{2-}$ јона и применом фотометријског поступка за праћење брзине реакције, могу се одредити количине од $1,2 \cdot 10^{-7}$ до $1,2 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ оксалатних јона. Релативна грешка се креће од 1 до 12%. За обраду кинетичких података коришћена је диференцијална варијанта тангенсне методе. Изведене су кинетичке једначине за каталитичку и инхибиторску реакцију. Испитана је селективност предложене методе и показало се да већи број испитиваних јона не ометају одређивање оксалатних јона.

V-9. ПОЛАРОГРАФСКО ИСПИТИВАЊЕ ПРОИЗВОДА БРОМИРАЊА *цис*- и *транс*-ИЗОМЕРА

И. Спиревска и В. Рекалић

Хемијски факултет, Скопје и Технолошко-металуршки факултет, Београд

Испитан је утицај рН и концентрације брома на бромирање малеинске и фумарне киселине у пуферу: фосфорна киселина — фосфат. Производ бромирања малеинске киселине при рН изнад 5 даје један поларографски талас ($E_{1/2}=1,05$ V), а испод ове вредности два таласа ($E_{1/2}=0,35$ до $0,45$ и $0,70$ до $0,85$ V). До сличне појаве долази и код фумарне киселине, мада су запажене разлике у висинама таласа. Упоређивање таласа синтетски добијене дибромхилибарне киселине и производа бромирања малеинске и фумарне киселине показује разлике у погледу полуталасног потенцијала првог таласа и висине другог таласа. Учињен је покушај да се објасне ове појаве и да се утврди могућност примене ове реакције за одређивање *цис*- и *транс*-изомера.

V-10. ПРИМЕНА СУЛФИДИЗИРАНЕ БАКАРНЕ ЖИЦЕ КАО ЈОН-СЕЛЕКТИВНЕ ЕЛЕКТРОДЕ ЗА ДИРЕКТНА ПОТЕНЦИОМЕТРИЈСКА ОДРЕЂИВАЊА

Б. Вучуровић, М. С. Јовановић, Ђ. Милић и М. Митровић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

У току последњих година, јонометријске методе анализе налазе значајну практичну примену за решавање низа аналитичких задатака. У том контексту, једна од најраспрострањенијих и највише испитиваних електрода је *Си*-селективна електрода, за чију израду мембране су коришћена различита једињења

и њихове смеше, а за микро одређивања и сулфидизирана бакарна жица. У овом раду приказана су испитивања извршена у циљу израде и примене Cu -селективне електроде, заснована на сулфидизацији попречног пресека различитих бакарних жица димензија 50—1150 μm . Сулфидизација је вршена са H_2S при чему су утврђени оптимални услови у односу на време, температуру и начин кондиционирања електрода. Резултати добијени применом оваквих електрода у спрегу са ЗКЕ показују нернстовску зависност до концентрације 10^{-5} mol/dm^3 . Такође, овакве електроде у погледу начина израде показују одређена предности.

V-11. ПРИМЕНА ИНТЕРФЕРОМЕТРИЈСКЕ МЕТОДЕ ЗАУ ПОЗНАВАЊЕ СОРПЦИОНИХ МЕХАНИЗАМА НЕКИХ ЈЕДНОВАЛЕНТНИХ ЈОНА НА ЈАКО КИСЕЛИМ КАТЈОНИМА

Р. Милошевска, М. Калпакџијан и Т. Тодоровски

Хемијски факултет, Скопје

Праћена је кинетика и механизам јонске измене неких једновалентних јона на јако киселим катјонима: Амберлит — IR-120, Вофатит KPS и Леватит S 1080. Процес јонске измене праћен је у статичким условима тј. у раствору са ограниченом запремином. Као инструментална метода коришћена је интерферометрија. Модификацијом апаратуре праћена је брзина јонске измене са температурном варијацијом у температурном интервалу од 20—35°.

V-12. ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ СА ДИПРОТИЧНИМ КИСЕЛИНАМА

Т. Ј. Јањић, Е. Б. Милосављевић и М. К. Срдаковић

Природно-математички факултет, Београд

Проучавани су двофазни пуферски системи са дипротичним киселинама. Изведене су једначине које дају зависност пуферског капацитета (β) од рН за двофазне пуфере овога типа. Ове једначине експериментално су потврђене на неколико двофазних пуфера који су садржавали киселинско-базне парове дипротичних киселина различитог типа.

V-13. ДВОФАЗНИ ПУФЕРСКИ СИСТЕМИ КОД КОЈИХ ДОЛАЗИ ДО ЕКСТРАКЦИЈЕ ЈОНСКИХ ПАРОВА

Т. Ј. Јањић, Е. Б. Милосављевић и W. Nanayakkara

Природно-математички факултет, Београд

Проучавани су двофазни пуферски системи код којих долази до екстракције јонских парова. Изведене су једначине помоћу којих се могу израчунати пуферске криве, $\beta = f(\text{pH})$, за двофазне пуфере овога типа. Ове једначине

експериментално су потврђене за неколико двокомпонентних двофазних пуфера, који су садржавали киселинско-базне парове једне молекулске (HA) и једне катјонске киселине (HB^+), а код којих долази до екстракције јонских парова типа HB^+A^- . Сви у овом раду проучени пуфери применљиви су у знатно ширем рН интервалу (интервалима) него, било „класични“ (монофазни) двокомпонентни пуфери, било други двокомпонентни двофазни пуферски системи. У овом раду је такође утврђено, да је ефекат разблажења код пуфера код којих долази до екстракције јонских парова знатно мањи него код раније проучаваних двофазних пуфера.

VI. БИОХЕМИЈА

VI-SP. МОЛЕКУЛСКИ АСПЕКТИ ЕВОЛУЦИЈЕ И ФУНКЦИЈЕ ХОМОЛОГИХ ПРОТЕИНА

Бојана Грујић-Ињац

Природно-математички факултет, Београд

Почев од 1962. год. када је Braunitzer са сарадницима објавио прву секвенцу једног хемоглобина (хуманог HbA₁) па до данас одређена је примарна структура једног низа хемоглобина сисара, риба, птица, инсеката па и легуминоза. Поређењем добивених секвенци уочен је низ сличности и разлика из којих се може закључити о старости појединих животињских врста, току еволуције и времену дивергенције. Анализе ових секвенци и конформација глобина у комбинацији са одавно познатим чињеницама у физиологији о транспортној функцији хемоглобина, омогућила је да се на молекулском нивоу објасни механизам регулације афинитета многих хемоглобина што је довело до сазнања да се и афинитет хемоглобина регулише најмање помоћу два механизма: генетском контролом и контролом помоћу алостеричних ефеката. Тако данас захваљујући познатим секвенцијама можемо да објаснимо како фетус дише у утроби мајке, или рибе у води, или лама и птице на великим висинама. Исто тако одређивањем положаја измена аминокиселина у полипептидном ланцу α - или β -низа патолошких хемоглобина може се објаснити дисфункција ових протеина.

VI-1. СТАБИЛНОСТ РЕКОНСТИТУИСАНИХ ЛИОФИЛИЗОВАНИХ СТАНДАРДА ХЕМОГЛОБИНА

П. Јовић и Н. Мајкић-Синг

*Војномедицинска академија, Београд и Фармацеутички факултет,
Београд*

Припремљен је лиофилизовани стандард хемоглобина од хемолизата хуманих еритроцита коме је уклоњена строма, а према пропису Бондермана и сар. (Clin. Chem. 26 (1980) 305—308). Да би се испитала стабилност раствореног стандарда, лиофилизат је растваран у дестилованој води, физиолошким раствором и 50 mmol/l Tris пуферу, pH 7,4, коме је додато 5 mmol/l EDTA. Овако реконституисани стандарди су чувани на 4°. Стабилност реконституисаних стандарда је праћена одређивањем садржаја укупног, окси- и метхе-

моглобина из дана у дан. Ниво аутооксидације оксигемоглобина у метхемоглобин је регистрован преко промене њихове апсорпције у области од 400 до 700 nm. Стандард реконституисан у дестилованој води давао је репродукцибилне резултате у току 5 дана од растварања. Добијени су коефицијенти варијације (KV) за укупни Hb 0,9% а за окси-Hb 1%. Након 5. дана нагло се смањивала концентрација окси-Hb, а pH се променио од 6,9 од 5,3. Са стандардом раствореним у 154 mmol/l натријум-хлориду, у току 15 дана добијена је висока прецизност одређивања (KV=0,8% за укупни Hb и 1,1% за окси-Hb). Најбоља стабилност стандарда хемоглобина је постигнута растварањем лиофилизата у 50 mmol/l Tris пуферу, pH 7,4, коме је додато 5 mmol/l EDTA. Садржај реконституисаног стандарда није се мењао у току 30 дана (KV=0,9% за укупни Hb и 1,2% за окси-Hb).

VI-2. ТРАНСПОРТ ЈОНА КРОЗ МЕМБРАНУ У ПРИСУСТВУ БИОЛОШКИХ КОМПОНЕНТИ

С. Станковић и С. Вељковић

Институт за примену нуклеарне енергије у пољопривреди, ветеринарству и шумарству, Земун и Природно-математички факултет, Београд

Испитан је транспорт типских смеша физиолошки значајних јона и биолошких материјала кроз целулозну мембрану. Кинетичке и термодинамичке величине транспорта (дифузиони коефицијент, флуks, $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$), као и мембрански потенцијал показују знатне модификације у односу на стандардне податке за чисте јоне. Уочено смањење транспорта зависи делимично и од геометријских параметара комплекса (нпр. Cs-BSA, Sr-алгинат) и пора у мембрани, али и од структурне оријентације и поларизације активних група на мембрани (COOH^- , OH^-).

VI-3. УТИЦАЈ АДРЕНЕРГИЧНИХ СУПСТАНЦИ НА ТРАНСПОРТ КАЛИЈУМА У ЕРИТРОЦИТИМА ГОЛУБА

Д. Перичин, С. Тривић и В. Лесковац

Технолошки факултет, Нови Сад и Природно-математички факултет, Нови Сад

Еритроцити птица поседују адренергичне рецепторе, па су на тај начин погодни модел за истраживање рецептора плазматске мемbrane. У овом је раду истражен је утицај адренергичних супстанци (α - и β -агонисти и антагонисти) на транспорт калијума; транспорт калијума је мерен дисконтинуално помоћу атомске апсорпционе спектрофотометрије, или континуално помоћу јон-селективне електроде. Укупни транспорт калијума кроз еритроцитарну мембрану регулишу β -адренергични рецептори. Ефекат рецептора на транспорт калијума посредује cAMP, а вероватно и cAMP-зависна ендогена фосфорилација мембранских протеина.

VI-4. ГАМА-РАДИОЛИЗА ТРИПТОФАНА

С. В. Јовановић и Љ. Јосимовић

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

Испитивана је гама-радиолиза деаерираних водених раствора триптофана. Радијационо хемијски приноси разлагања су мерени у растворима различите концентрације. У деаерираним растворима принос разлагања расте са смањивањем концентрације триптофана. У присуству N_2O , када практично сви хидратисани електрони прелазе у ОН радикале, принос разлагања не зависи од концентрације триптофана и већи је од приноса у деаерираним растворима. Добијени резултати указују да се триптофан у воденим растворима углавном разлаже у реакцији са ОН радикалима. Анализом озрачених раствора је утврђено да су стабилни продукти нестабилна једињења и да су врло вероватно димери триптофана. На основу добијених резултата предложен је механизам радиолизе триптофана у деаерираним воденим растворима триптофана.

VI-5. FREE-WILSON-OVA АНАЛИЗА БИОЛОШКИХ АКТИВНОСТИ ЦИКЛОХЕКСИЛНИХ И ФЕНИЛНИХ БИСКВАТЕРНЕРНИХ ДЕРИВАТА ПИРИДИН-2 И ПИРИДИН-4-АЛДОКСИМА

В. Дељац, D. Maysinger, М. Максимовић, Љ. Радовић и З. Биненфелд

Природословно-математички факултет, Загреб, Фармацеутичко-биохемијски факултет, Загреб, и Војнотехнички институт, Београд

Математички Free-Wilson-ов модел употребљен је за квантитативно одређивање односа хемијске структуре и биолошке активности 28 биспиридинијских оксима. Рачунски добивене вриједности 50% инхибиције (I_{50}) ацетилхолинестеразе (AChE) људских еритроцита и прочишћене AChE говеда, заштите (p.i.) прочишћене AChE говеда од инхибиције соманом и постотак реактивације AChE људских еритроцита инхибираних параоксоном, сарином и VX-ом показале су добро слагање с експериментално добивеним подацима.

VI-6. ПРИЛОГ КОРИШЋЕЊУ ОТПАДАКА ПОЉОПРИВРЕДНЕ ПРОИЗВОДЊЕ

Ж. Живанов и М. Кукучка

Природно-математички факултет, Нови Сад и Покрајински хидрометеоролошки завод САП Војводинае, Сремска Каменица

Испитивани су отпади заостали после аутоматизоване бербе кукуруза, пшенице и сунцокрета. Узорцима су одређене физичке особине и хемијски састав. После пиролизе и киселе хидролизе одређене су количине чврстих, течних и гасовитих производа, као и њихов хемијски састав. Чврсти отпади, карбонизована маса, су употребљени за припрему активног угља.

VII. ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

VII-SP. НОВИ СЕПАРАЦИОНИ ПРОЦЕСИ

М. Митровић

Технолошко-мешалуршки факултет, Београд

Класични сепарациони процеси, као што су ректификација, апсорпција и екстракција, усавршавани су кроз дуги низ година, тако да су у појединим случајевима доведени до оптимума. Међутим, висока цена енергије, ниске концентрације појединих сировина и специфични изахтеви појединих технологија чине примену ових сепарационих процеса неекономичном или чак и немогућном. Због тога се траже нови сепарациони процеси, као алтернатива постојећим процесима или за остваривање сепарација које се не могу извести на класичан начин. Нови сепарациони процеси су систематизовани на процесе под екстремним условима, процесе са комбиновањем више сепарационих принципа, процесе са дејством различитих физичких поља, процесе под нестационарним условима и процесе са интеракцијом компонената сепарационог система са помоћним материјалима. Дат је преглед најважнијих од ових процеса са њиховим основним карактеристикама, применама и приказом лабораторијске или индустријске опреме. Посебно су дискутовани хиперкритична екстракција, параметарско пумпање и мембрански сепарациони процеси. Показано је да се хиперкритичном екстракцијом економично могу извести и технологије које се досада нису изводиле због економских разлога, као што је технологија превођења угља у течна горива. Код параметарског пумпања је показано да се добијају изванредно високи степени сепарације и концентрисања појединих компонената. Код мембранских сепарационих процеса је показано да се они могу користити као алтернатива готово свим другим процесима, да су у појединим случајевима њихове примене оправдане и са гледишта инвестиција и потрошње енергије и да су ограничења примене везана за развој нових мембрана и опреме. Закључено је да се у будућности може очекивати делимична замена класичних сепарационих процеса новим процесима.

VII-1. УКЛАЊАЊЕ НИТРОТОЛУЕНА ИЗ ОТПАДНИХ ВОДА

С. Прибићевић, Ј. Одавић-Јосић и С. Путник

Технолошки факултет, Нови Сад

Отпадне воде нитровања толуена садрже велике количине нитроаромата. На бази општих искустава и експеримената конципирана је технологија дво-

степеног чишћења. У првој фази се врши рекулерација нитроаромата кристализацијом у флуидизираним слоју кристала. У другој фази се нитроаромати уклањају адсорпцијом на активном угљу који циркулише између адсорбера и пећи за термичку реактивацију угља у флуидизираним слоју. Технологија је разрађена у сарадњи са ЛУРГИ.

VII-2. ЧИШЋЕЊЕ ОТПАДНИХ ВОДА ПРОИЗВОДЊЕ ТОЛУЕНДИИЗОЦИЈАНАТА

С. Прибићевић, С. Путник, Ј. Одавић-Јосић, Б. Баћанов и Р. Шећеров-Соколовић

Технолошки факултет, Нови Сад

Из процеса производње толуендиизоцијаната (TDI) издвоји се десетак струја које износе отпадне материје, најразличитијих састава, а углавном: нитроаромати, ароматски амини, ароматски хлориди, NaOH , Na_2SO_4 , NaNO_3 (NO_2 , HNO_3 , HSO_4 итд). Развијен је комплетан поступак за третман отпадних струја, при чему се отпадне воде пречишћавају до квалитета „погодна за биолошки третман“, а низ продуката се производи као: Na_2SO_4 , DNT, NaOH итд. Анализом трошкова, утврђено је да је постројење економски рентабилно.

VII-3. ПРЕЧИШЋАВАЊЕ ИНДУСТРИЈСКИХ ГАСОВА ОД АКРОЛЕИНА

З. Јовановић, Г. Јовановић и Г. Вуњак-Новаковић

Технолошко-металуршки факултет, Београд

Дат је инжењерски аспект проблема пречишћавања индустријских гасова са посебним освртом на услове генерисања акролеина у испусним индустријским гасовима. Размотрене су хемијска и технолошка концепција процеса пречишћавања гасова од акролеина са критеријумима који су нас определили за конкретна решења. Разматран је и избор типа скрубера, централне јединице целог система, и дат прилаз за одређивање његовог оптималног радног режима обзиром да у литератури нема равнотежних и кинетичких података за систем који смо применили.

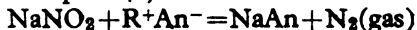
VII-4. ЧИШЋЕЊЕ ОТПАДНИХ ВОДА ОД ВЕЛИКИХ КОЛИЧИНА НИТРАТА

С. Прибићевић, Б. Баћанов, З. Унгер, Р. Шећеров-Соколовић и С. Путник

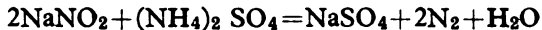
Технолошки факултет, Нови Сад и Институт Содасо, Тузла

При апсорпцији нитрозних гасова разног порекла (азотаре, нитровање нитроједињења) добија се раствор који садржи велике количине NaNO_2 уз

NaNO_3 и Na_2SO_4 . Уклањање NO_2^- биолошки је скупо. Развијена је хемијска метода, која се базира на реакцији:



При томе R може бити: амонијак, уреа итд. Развијен је поступак на бази реакције:



Из раствора Na_2SO_4 , NaNO_3 је $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ издвојен хлађењем, а затим испаравањем добијен Na_2SO_4 .

VII-5. РАСПОДЕЛА НОРМАЛНИХ АЛКАНА У ВОДИ, СУСПЕНДОВАНОМ МАТЕРИЈАЛУ И У МУЉУ РЕКЕ САВЕ

Ј. Чучковић и П. А. Пфент

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

У оквиру једне шире студије о природи органске супстанце у води, суспендованом материјалу и муљу реке Саве проучавана је и расподела нормалних алкана у овом систему. Узорци су узети низводно од Аде Међице, у непосредној близини Рени-бунара. После обраде изолована је угљоводонична фракција која садржи нормалне алкане. ИЦ-спектроскопијом и гасном хроматографијом идентификовани су следећи хомологи низови *n*-алкана: C_{16} — C_{34} (вода), C_{17} — C_{36} (суспендовани материјал) и C_{16} — C_{35} (речни муљ). Ниске вредности CPI (1,00—1,25), поред осталих индикација показују да у овој зони већ постоји антропогени утицај. Расподела ових угљоводоника у компонентама система (вода, суспендовани материјал, муљ) указује на постојање интеракције у систему. Познавање стања загађености у зони изворишта је важно, имајући у виду миграцију и могућности трансформације угљоводоника у друга једињења.

VII-6. КОРИШЋЕЊЕ ЛОЖИШТА СА ФЛУИДИЗОВАНИМ СЛОЈЕМ ЗА ТЕРМИЧКО РАЗЛАГАЊЕ ТЕЧНИХ ОТПАДНИХ МАТЕРИЈА

В. Павасовић, М. С. Стефановић, Р. Стефановић и Д. Дакић

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

Проучавања која су извршена са намером да се испита могућност примене ложишта са флуидизованим слојем за термичку разградњу отпадних течних материја указала су да се ова решења могу успешно применити за уклањање разноврсних отпадних течних материја. Посебно су разматрани услови сагоревања отпадних сулфитних вода које се добијају у производњи тринитротолуола и хартије. У раду је изложен поступак пројектовања инсталација већих лабораторијских размера. Усвајање начина за увођење течних отпадака у флуидизовано ложиште као и новог поступка за предгревање слоја инертног материјала, директним сагоревањем течних горива у флуидизованом слоју, извршено је након експерименталних испитивања.

VII-7. ЕФИКАСНОСТ САГОРЕВАЊА БИОМАСЕ У ФЛУИДИЗОВАНОМ СЛОЈУ

С. Ока, Б. Арсић, Д. Дакић, Љ. Јовановић и М. Урошевић

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

Сагоревање у флуидизованом слоју има низ предности над класичним начинима сагоревања, јер омогућује употребу до сада слабо коришћених и различитих врста горива у истом ложишту. У раду су дати резултати испитивања ефикасности сагоревања брикета добијених пресовањем пшеничне сламе и окласака кукуруза у флуидизованом слоју, на лабораторијској апаратури.

VII-8. СУШЕЊЕ ПЕСКА У ФЛУИДИЗОВАНОМ СЛОЈУ

В. Павасовић, М. С. Стефановић и Д. Дакић

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

Приказани су резултати експерименталних испитивања сушења песка на инсталацији већих лабораторијских размера. Сушење песка различитог гранулометријског састава у флуидизованом слоју вршено је са смешом ваздуха и продуката сагоревања угља. Сагоревање угља обављено је у ложишту са флуидизованим слојем, које је са сушаром спрегнуто у јединицу од два сегмента. Анализа ефикасности процеса сушења и сагоревања угља извршена је на основу решавања енергетских и материјалних билансних једначина.

VII-9. МАГНЕТНО СТАБИЛИСАНИ ФЛУИДИЗОВАНИ СЛОЈЕВИ

П. Јованић и Г. Јовановић

Технолошки институт, Београд и Технолошко-металуришки факултет, Београд

Магнетно-стабилисани флуидизовани слојеви представљају нов начин контакта гас-чврсто, који нуди широке могућности за побољшање процеса сепарације, филтрације и реакционих процеса. Нов начин контакта се базира на примени магнетног поља за стабилизацију слоја у коме су потпуно елиминисани мехурови и омогућен шири опсег постојања партикуларне флуидизације. Стабилизовани флуидизовани слој комбинује добре особине „обичног“ флуидизованог слоја и контактора са непокретним слојем, при чему се избегавају неки битни недостаци оба система. У раду су описане и могуће специфичне примене оваквих контактора и дат је кратак математички приказ ефикасности магнетно стабилисаних флуидизованих слојева.

VII-10. ЕКСТРАКЦИЈА БАКРА СА KELEX 100 У СИСТЕМУ ТЕЧНОСТ-ТЕЧНОСТ

Ф. Попоска, Д. Тонић, Б. Атанасова и А. Гризо

Технолошки факултет, Скопје

Испитан је процес екстракције бакра из киселих сулфатних раствора са екстрагентом KELEX 100 уз растварач SOIVESSO 150 у зависности од рН и почетне концентрације бакра у воденој фази, концентрације екстрагенса, температуре и начина мешања фаза. Показује се да киселост средине у подручју $\text{pH}=2,0\text{—}4,0$ нема утицаја на крајње равнотежно стање, али да има утицаја на ток и брзину успостављања равнотеже. На сличан начин се манифестује и утицај температуре у испитиваном подручју од $20\text{—}50^\circ$. Количина екстрахираног бакра у органској фази се смањује са смањењем почетне концентрације овог у воденом раствору, или са повећањем концентрације екстрагенса. Утицај начина мешања фаза на пренос масе и уопште кинетику процеса испитиваног система показује се значајним. Израчунате вредности коефицијента расподеле (K_D) и константе брзине хемијске реакције омогућују утврђивање хемизма и механизма процеса екстракције.

VII-11. ЕКСТРАКЦИЈА БОРНЕ КИСЕЛИНЕ 2-ЕТИЛХЕКСАНОЛОМ У СИСТЕМУ ТЕЧНОСТ — ТЕЧНОСТ

А. Гризо, Н. Стаматова и Х. Стамболиев

Технолошки факултет, Скопје и Хемијски факултет, Скопје

Испитана је екстракција борне киселине 2-етилхексанолам и у зависности од концентрације борне киселине у раствору и киселости средине. Константирано је да коефицијент расподела (K_D) расте са порастом киселости за концентрације сумпорне киселине $0,5$ до $5,0 \text{ mol/dm}^3$, док за вредности $\text{pH}=1,0$ до $6,0$ показује константну вредност. Равнотежа у испитиваном двофазном систему успоставља се у времену од $5\text{—}10 \text{ min.}$, зависно од концентрације борне киселине и киселости воденог раствора. Брзина екстракције је испитана у зависности од интензитета мешања, температуре и концентрације борне киселине. Са порастом броја обртаја мешалице од $100\text{—}450 \text{ min}^{-1}$ брзина екстракције расте, док је мало зависна од температуре у испитиваном интервалу од $20\text{—}50^\circ$. Таква зависност указује на дифузионни карактер проласа. Ред реакције је утврђен на основу нагиба правих зависности $\log dc/dt = f(\log C)$ за концентрације борне киселине: $0,05$, $0,10$, $0,15$ и $0,20 \text{ mol/dm}^3$, при константном вишку 2-етилхексанола. На основу тако добијеног реда реакције, одређена је и константа брзине екстракције.

VII-12. ВИБРАЦИОНО МЕШАЊЕ У ДВОФАЗНИМ СИСТЕМИМА

М. Митровић и Д. Скала

Технолошко-металушки факултет, Београд

Разматране су карактеристике вибрационог мешања у системима чврсто-течно и течно-гасовито, у судовима и колонама. Експериментално су испитивани пренос масе и топлоте између танког равног диска који осцилује нормално на своју раван и флуида у цилиндричном суду, и дисперзије и кретања течне и гасовите фазе у Кагг-овој колони са избушеним осцилаторним дисковима. Мењани су амплитуда и фреквенција осцилација, пречник дискова у суду и растојање дискова у Кагг-овој колони. Резултати су корелисани на основу критеријума сличности показано је да вибрაციоно мешање има предности у односу на механичко мешање.

VII-13. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ЗА ПРОРАЧУН ЗАДРЖАВАЊА ГАСА У КОЛОНИ СА ВИБРАЦИОНОМ МЕШАЛИЦОМ

Д. Скала, О. Панић, Ј. Мићић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Изведен је једноставан математички модел којим се доводи у везу функционална зависност између задржавања гаса и величине гасног мехура односно његове терминалне брзине у колони са вибрационом мешалицом. Модел је изражен једначином која повезује задржавање гаса и површинске брзине гаса и течности. Експерименталним путем, применом три различите методе, одређивано је задржавање гаса ради потврде постављеног модела. При томе је испитиван утицај протока гаса и течности, интензитета вибрације и растојања префорираних плочица вибрационе мешалице.

VII-14. ИЗУЧАВАЊЕ ПРЕНОСА МАСЕ ВОДЕ ПРИ ОСМОТСКОЈ ДЕХИДРАТАЦИЈИ ВОЂА У ВИБРАЦИОНОЈ КОЛОНИ

В. Павасовић, Р. Стевановић и М. Милак

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

Процес осмотске дехидратације јабука је извођен у специјално конструисаној вибрационој колони кроз коју су супротно-струјно протицали концентровани шећерни сируп и комадићи јабука. Нађено је да кинетика осмотске дехидратације не зависи од протока шећерног сирупа и фреквенције осциловања плочица у испитиваним границама. Из зависности промене влажности, промене запремине и површине комадића јабука са временом израчунаван је укупни коефицијент преноса масе за воду. Нађено је да се исти смањује са временом и да зависи од учесталости осциловања ($f < 1$ Hz).

VII-15. ГАСИФИКАЦИЈА УГЉА У РАСТОПЉЕНИМ СОЛИМА

М. Шушић, С. Ментус, Н. Петрановић и Ж. Богданов

Природно-математички факултет, Београд

Испитиван је на лабораторијском нивоу процес гасификације угља у растопљеним алкалним карбонатима. Конструисан је уређај од хемијски и термички отпорних материјала у који је могуће континуирано дозирати реактанте: угаљ, кисеоник и водену пару, у реакциону посуду са растопљеним натријумкарбонатом на 1000° . Гасовити реакциони продукти су анализирани на гасном хроматографу. Показано је реакциони продукти садрже претежно H_2 и CO , и мало CH_4 , CO_2 и нерасподеленог O_2 . Присуство сумпора не представља тешкоћу јер се он трансформише у неиспарљиви алкални сулфид.

VII-16. РЕКУПЕРАЦИЈА ТОПЛОТЕ КОД ХЛАЂЕЊА У ВАКУУМУ

С. Прибићевић, М. Суљкановић и З. Унгер

*Технолошки факултет, Нови Сад, Технолошки факултет, Тузла
и Институт Содасо, Тузла*

Код хлађења у вакууму се троше велике количине паре у парним ејекторима. Кондензацијом пара, добија се топла вода ниске температуре, која је практично неупотребљива. Развијена је станица за хлађење са рекуперацијом топлоте, применом топлотне пумпе. Укупно утрошена енергија се смањује за сса 50% а утрошена енергија се појављује у облику топле воде која може да има примену. Решење потиче из пројекта, које Технолошки факултет ради са фирмом LURGI.

VII-17 ПРОИЗВОДЊА

Na_2SO_4 УЗ ПРИМЕНУ ТЕРМОКОМПРЕСИЈЕ

С. Прибићевић, З. Унгер, М. Суљкановић и Л. Ђаконовић

Технолошки факултет, Нови Сад, Институт Содасо, Тузла, Технолошки факултет, Тузла и Солана „Бајо Секулић“, Улцињ

Кристализација Na_2SO_4 из мирабилита је оптерећена великом потрошњом енергије потребне за топљење мирабилита. Зато је доста тешко организовати прикладну енергетску шему. Обично се испаравање врши у 1—3 степеној станици уз изузимање паре из последњег испаривача за топљење мирабилита. У овом раду је указано на пут за производњу Na_2SO_4 уз примену термокомпресије при чему се енергетски трошкови смањују за 50%.

VII-18. ИСКОРИШЋЕЊЕ ВОДОНИКА У ПРОИЗВОДЊИ АМОНИЈАКА

Г. Хераковић, Б. Арађан и М. Стефановић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Разматран је рад погона Амонијака капацитета 635 t/дан као целине и утицај ефикасности рада појединих делова процеса на укупну ефикасност, преко материјалног биланса и степена искоришћења водоника.

VII-19. ТЕМПЕРАТУРСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ИНДУСТРИЈСКИХ АДИЈАБАТСКИХ КАТАЛИТИЧКИХ РЕАКТОРА

М. Стефановић

Хемијска индустрија „Панчево“, Панчево

Разматране су температуре каталитичких реактора у производњи амонијака за каталитичка пуњења чији се век трајања кретао од једне до осам година. Праћени су температурски прифили тростепених реактора за високотемпературну конверзију угљен-моноксида; једностепени паралелни за високотемпературну конверзију угљен-моноксида, нискотемпературну конверзију угљен-моноксида и метанацију; тростепени и цевни реактор за синтезу амонијака.

VII-20. ИСПИТИВАЊЕ КИНЕТИКЕ ПРОЦЕСА ХИДРОГЕНОВАЊА АЛКИЛАРОМАТСКИХ УЉА

Д. Скала, Ј. Јовановић

Технолошко-механуришки факултет, Београд

У лабораторијском аутоклаву испитивана је кинетика процеса хидрогеновања алкилароматских уља различитог типа састава. Добијени резултати искоришћени су за прорачун брзине и времена трајања реакције у огледном постројењу већих размера. Очекивана већа брзина процеса хидрогеновања у огледном постројењу потврђена је једино у случају када пренос масе гасовитог реактанта има доминантан утицај те претставља ступањ који одређује брзину процеса. Утрошак снаге по јединици запремине течне фазе употребљен је у циљу поређења особина различитих типова реактора (лабораторијски - аутоклав и реактор са кружним током флуида - огледно постројење). Знатно већа брзина процеса у огледном постројењу последица је веће међуфазне површине гас-течност која се постиже са сразмерно мањим утрошком снаге. У случају када је хемијска реакција на површини катализатора ступањ који одређује брзину процеса, време трајања процеса да би се постигао одређен степен реаговања је исто без обзира на тип реактора

VII-21. ИСПИТИВАЊЕ КИНЕТИКЕ ОКСИДАЦИЈЕ НАТРИЈУМСУЛФИТА ПОД НЕИЗОТЕРМНИМ УСЛОВИМА

Д. Скала, М. Здујић, М. Сокић, и Ј. Мићић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Реакција оксидације сулфита често се користи при одређивању међуфазне површине гас-течност у лабораторијским и индустријским условима. Сви истраживачи који су примењивали ову методу одређивања међуфазне површине претпостављали су да током хемијске реакције не долази до промене температуре и рН раствора. У циљу постизања изотермних услова већина аутора је употребљавала различите типове размењивача (змијасте цеви, плашт) при чему су током реакције додавањем одређене количине базе одржавали приближно константан рН раствора. У овом раду анализирана је кинетика ове реакције, катлизоване Co^{2+} јонима у реактору са двоструком мешалицом познате величине међуфазне површине, са идејом да се испита могућност примене термичке методе за

— одређивање кинетике реакције гас-течност

— одређивање међуфазне површине у колонама већих размера мерењем температуре и рН раствора током реакције

Резултати ових истраживања су послужили за поређење вредности брзине апсорпције кисеоника (према доступним подацима из литературе) и експериментално одређене. Истовремено, термичка метода пружа могућност одређивања праве вредности међуфазне површине дуж колоне или абсорбера.

VII-22. ПОРЕЂЕЊЕ РАВНОТЕЖНИХ СТУПЊЕВА И ПРЕНОСНИХ ЈЕДИНИЦА У ДЕСТИЛАЦИОНОЈ КОЛОНИ СА ПУЊЕЊЕМ

Ј. Савковић-Стевановић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Поређена су два приступа у одређивању ефикасности преноса масе у дестилационим колонама са пуњењем преко НЕТР (висине еквивалентне теоријском поду или ступњу) и НТУ (висине преносне јединице). Истраживања су вршена са идеалним и не-идеалним системима у једној pilot-plant и две лабораторијске колоне са пуњењем. Испитиване су корелације између броја равнотежних ступњева и броја преносних јединица за различите карактеристике система. Поређени су рачунски резултати са експериментално добивеним.

VII-23. УТИЦАЈ ВЕГЕТАЦИЈЕ НА ПРЕНОС МАСЕ ПО ЕЛЕМЕНТИМА УРБАНЕ СРЕДИНЕ ТЛА И ЧЕОНОГ ЗИДА ГРАЂЕВИНЕ. СТУДИЈА НА МОДЕЛИМА ПОМОЋУ АДОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

О. М. Стојановић и С. Кончар-Ђурђевић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Служећи се адсорпционом методом, проучаван је пренос масе по физичким моделима тла и чеоног зида грађевинског објекта у присуству модела

шибља и појединачног дрвећа. Рађено је по ламинарним и турбулентним режимом струјања са хомогено обојеним флуидом, односно помоћу обојеног млаза, као моделом загада. Мењан је просторни распоред — дрво; шибље — при чему су добијани сложени хроматограми тла и чеоног зида грађевинског објекта. Показан је најпогоднији распоред вегетације с обзиром на пренос масе (загада), односно загађености површине тла и чеоног зида.

VII-24. ОБЈАШЊЕЊЕ ЗБИВАЊА ПРИ ОДРЕЂИВАЊУ ГРАНИЧНОГ СЛОЈА ПОМОЋУ АДОРПЦИОНЕ МЕТОДЕ

С. Кончар-Ђурђевић, М. Глишић и А. Туцовић

Технолошко-машински факултет, Београд и „Енергопројект“, Београд

Полазећи од хроматограма површине омотача цилиндра и купе, добијених експериментално при проучавању одвајања граничних слојева, помоћу адсорпционе методе, уочени су и интерпретирани неки нови елементи. Применом обојеног млаза допуњена су сазнања о граничним слојевима, која омогућују да се потпуније сагледају струјања у граничном слоју и зони одвајања.

VII-25. УТИЦАЈ ГЕОМЕТРИЈСКИХ ВЕЛИЧИНА НА ХИДРОДИНАМИЧКЕ И ТЕРМИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ РАЗМЕЊИВАЧА ТОПЛОТЕ СА ОМОТАЧЕМ

В. Валент, А. Тасић и Б. Ђурђевић

Технолошко-машински факултет, Београд

Разматран је утицај следећих геометријских величина: растојања између суседних преграда и висине отвора преграде на коефицијент прелаза топлоте и пад притиска флуида у међуцевном простору размењивача топлоте. Прорачуни свих величина, који су обављени за размењивач топлоте индустријских размера, су показали да постоји велики утицај висине отвора преграде и растојања између суседних преграда на хидродинамичке и термичке карактеристике размењивача.

VII-26. УТИЦАЈ ЗАПТИВНИХ ТРАКА НА ХИДРОДИНАМИЧКЕ И ТЕРМИЧКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ РАЗМЕЊИВАЧА ТОПЛОТЕ СА ОМОТАЧЕМ

А. Тасић, М. Михајловић, Б. Ђурђевић и В. Валент

Технолошко-машински факултет, Београд и Виша техничка школа, Београд

Испитиван је утицај броја заптивних трака на пад притиска и коефицијент прелаза топлоте у размењивачу топлоте са омотачем. Испитивања су

извршена за струјање течности у омотачу. Резултати показују да постоји знатан утицај загивних трака на хидродинамичке и термичке услове.

VII-27. ОПТИМИЗАЦИЈА РАСПОРЕДА ЦЕВИ У ЦЕВНИМ ПЛОЧАМА КОД РАЗМЕЊИВАЧА ТОПЛОТЕ СА ОМОТАЧЕМ

Д. Грозданић, М. Михајловић, М. Филиповић и А. Тасић

Технолошко-металушки факултет, Београд и Виша техничка школа, Београд

Развијен је потпрограма који омогућује одређивање броја цеви у споу када су познати унутрашњи пречник омотача, удаљење најистуреније цеви од осе омотача, број цевних пролаза, спољни пречник цеви, корак и распоред цеви. Програма омогућава избор оптималног распореда цеви. Прорачун се заснива на уравнотежавању захтева за максимизирањем броја цеви у омотачу и уједначавањем њиховог броја по сваком цевном пролазу. Добивени резултати су у одличној сагласности са постојећим интернационалним стандардима.

VII-28. ОДРЕЂИВАЊЕ ПАРАМЕТАРА МРЕЖЕ ЗА ТРАНСПОРТ ПРИРОДНОГ ГАСА

Љ. Петрашиновић, М. Ђурић и М. Новаковић

Технолошки факултет, Нови Сад

Развијен је математички модел за пројектовање мреже за транспорт природног гаса, заснован на термодинамичким релацијама и једначинама механике флуида. Релевантне термодинамичке карактеристике флуида дефинисане су помоћу Soave модификације RK једначине стања. Модел омогућава избор оптималних дијаметара свих грана мреже, уз минимална инвестициона улагања, за задате пројектне захтеве (конфигурацију, протоке и сл.). Поред расподеле дијаметара утврђује се профил температура и притисака по целој дужини мреже. Поређење резултата модела (дистрибуције температура и притисака) са постојећим мрежама указало је на задовољавајуће слагање.

VII-29. СИМУЛАЦИЈА СИСТЕМА СЛОЖЕНИХ КОЛОНА ЗА СЕПАРАЦИЈУ ВИШЕКОМПОНЕНТНИХ УГЉОВОДОНИЧНИХ СМЕША

Г. Ђурић-Матијевић, Р. Пауновић и А. Толић

Технолошки факултет, Нови Сад и Технички факултет, Бор

Описан је компјутерски програма за симулацију сложеност система међусобно повезаних сепарационих колона са подовима за раздвајање вишекомпонентних угљоводоничних смеша. За симултано решавање једначина материјалног и енергетског биланса примењена је метода Ishii-Otto, уз термодинамички модел равнотеже фаза базиран на SRK једначини стања. Флекси-

билна организација улаза и обраде информација о структури система обезбеђује могућност решавања широког опсега практичних проблема. Као илустрација, приказани су резултати за неколико система различитих конфигурација.

VII-30. МОДЕЛИРАЊЕ ДЕСТИЛАЦИЈЕ СА РЕАКЦИЈОМ ЕСТЕРИФИКАЦИЈЕ

Ј. Савковић-Стевановић и А. Славејков

Технолошко-механички факултет, Београд

Развијен је алгоритам и програм за симулирање једне дестилационе колоне у којој се одиграва реакција естерификације. Формулисање математичког модела дестилационе колоне извршено је увођењем реакционих чланова у једначине материјалног и енталпијског биланса за сваки ступањ. Кватернерна равнотежа пара-течности на сваком ступњу моделирана је према Suzuki, Komatsu и Hirati. За различите спецификације и радне услове колоне прорачунавани су профили састава и температура као и протоци парне и течне фазе. Добивени резултати су поређени са резултатима других аутора.

VII-31. МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ДЕСОРПЦИОНЕ КОЛОНЕ ЗА ДЕСОРПЦИЈУ NH_3 ИЗ СИСТЕМА $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

М. Суљкановић и М. Радић

Технолошки факултет, Тузла

При пројектовању десорпционих процеса за систем $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ у колони са подовима и са директном увођењем водене паре, већина претпоставки које се чине при моделирању процеса десорпције, у овом случају не важе. Математички модел десорпционе колоне за систем $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ укључује слиједеће особности: нелинеарност радне линије процеса, променљиве протоке глинске и течне фазе по висини колоне, нелинеарност линија фазне равнотеже, распоред концентрација по висини колоне и изношење течне фазе глинском фазом.

VII-32. ПРОРАЧУН КОНСТАНТЕ РАВНОТЕЖЕ ПАРА-ТЕЧНОСТ UNIFAC МЕТОДОМ ДОПРИНОСА ГРУПА

Љ. Петрашиновић-Стојкановић

Технолошки факултет, Нови Сад

За израчунавање коефицијента активности и константе равнотеже пара-течности коришћена је UNIFAC метода доприноса група. За израчунавање коефицијентне активности неидеалних смеша користи се UNIQUAC метод, док

се матрица UNIQUAC параметара формира на бази UNIFAC модела. Формиран је компјутерски програм за израчунавање К-вредности који се може користити при симулацији мултикомпонентних сепарационих процеса.

VII-33. АНАЛИЗА ПРИМЕНЕ КУБНЕ ЈЕДНАЧИНЕ СТАЊА НА КОРЕЛИСАЊЕ НАПОНА ПАРА И ЕНТАЛПИЈА ЧИСТИХ СУПСТАНЦИ У ОБЛАСТИ НИСКИХ ТЕМПЕРАТУРА

Р. Пауновић, А. Михајлов и С. Ђ. Јовановић

Технолошки факултет, Нови Сад

Нумеричком анализом Gibbs-Helmholtz-ове једначине и термодинамичке релације за коефицијент фугацитета, утврђено је да је недостатак модификованих облика Redlich-Kwong-ове једначине стања са температурно зависним параметрима a и b у области ниских температура последица растуће осетљивости фугацитета течне фазе на варијацију енергетског параметра a/b при опадању температуре. Анализа је потврђена тестирањем различитих генерализованих температурних зависности за параметре a и b на експерименталним подацима за напон паре и резидуалну енталпију. Закључак је да при формулисању температурне зависности параметра a/b већу тежину треба приписати тачкама у области нижих температура.

VII-34. НУМЕРИЧКИ ПРОБЛЕМИ ПРИ ИЗРАЧУНАВАЊУ РАВНОТЕЖЕ ПАРА-ТЕЧНОСТ МУЛТИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМА У БЛИЗИНИ КРИТИЧНЕ ТАЧКЕ

Р. Пауновић, С. Ђ. Јовановић и А. Михајлов

Технолошки факултет, Нови Сад

Дискутовани су проблеми конвергенције прорачуна равнотеже пара-течност у околини критичне тачке мултикомпонентног система. Дата је анализа понашања функција циља у посматраној области и појаве тривијалних решења: $x_i = y_i, i+1, n$. Проблем је илустрован на више система.

VII-35. РАВНОТЕЖА ПАРА-ТЕЧНОСТ ТЕРНЕРНИХ АСОСОВАНИХ СИСТЕМА СА АСОЦИЈАЦИЈОМ ЈЕДНЕ КОМПОНЕНТЕ У ОВЕ ФАЗЕ

Ј. Савковић-Стевановић, А. Тасић и Б. Ђорђевић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Развијен је и проверен алгоритам за обраду равнотежних података пара-течност тернерних асосованих система са асоцијацијом једне компоненте у обе фазе. За неке карактеристичне тернерне као и одговарајуће бинарне системе израчунаване су константе асоцијације и одређивани коефицијенти активности у функцији од састава. Из добивених резултата одређивани су

параметри у познатим термодинамичким моделима који повезују коефицијенте активности са саставом смеше. Поређене су вредности коефицијената активности терверних система са оним предсказаним помоћу параметара термодинамичких модела одређених из бинарних система.

VII-36. ДИЈАГРАМ ЕНТАЛПИЈА-КОНЦЕНТРАЦИЈА ЗА РЕАКЦИОНИ СИСТЕМ $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-NH}_3$

Д. Радовановић, Р. Нинковић и Д. Планојевић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Постављен је енталпијски дијаграм за реакциони систем $(3\text{H}_2 + \text{N}_2)\text{-NH}_3$, на притиску 31 МПа и температурном интервалу од 0 до 700°. Коефицијенти фугацијитета чистих компонената, потребни за одређивање равнотежног састава, израчунати су на основу вредности других виријалних коефицијената, које су добијене по поступку Алтуниин-Вукаловића. При конструкцији дијаграма узета је у обзир и енталпија мешања реактанта $(3\text{H}_2 + \text{N}_2)$ и производа NH_3 у гасној фази која је значајна у датиму словима синтезе. Дијаграм је употребљив код постављања материјалног и топлотног биланса при синтези амонијака.

VII-37. ЕНТАЛПИЈСКИ ДИЈАГРАМ ЗА РЕАКЦИОНИ СИСТЕМ $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_3$ У ПРИСУСТВУ N_2

Д. Радовановић, Р. Нинковић и Ч. Ђаковић

Технолошко-металуришки факултет, Београд

Постављен је енталпијски дијаграм за реакциони систем $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_3\text{-N}_2$. Ради прорачуна енталпија реактаната, производа и равнотежног састава коришћене су вредности моларних топлотних капацитета реакционих компонената које, на основу литературних података, дају најбоље слагање са експерименталним вредностима адијабатске конверзије SO_2 у SO_3 . Дијаграм се односи на притисак 101,325 kPa и температурни интервал 25 до 600°. Може се употребити за праћење конверзије SO_2 у производњи сумпорне киселине и за постављање одговарајућих топлотних и материјалних биланса.

VIII. МЕТАЛУРГИЈА

VIII-1. УТИЦАЈ БРЗИНЕ ХЛАЂЕЊА НА МИКРОСТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЛЕГУРЕ AlMn1 У ЛИВЕНОМ СТАЊУ

Б. Јорданић, Д. Михајловић и А. Михајловић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Брзим хлађењем растопа легуре постижу се следећи ефекти у микро-структури: а — морфолошке промене, тј. промене облика, величине и расподеле секундарних фаза, величине дендрита и ћелија и величине зрна; б — задржавање пресићених, метастабилних фаза, промена количина секундарних фаза и појава нових фаза. Одређивање квантитативне зависности брзине хлађења и промене наведених параметара структуре за легуру одређеног састава битно је за постизање оптималне ливене структуре која обезбеђује успешну термичку и термомеханичку обраду. У овом раду испитан је утицај брзине хлађења на микроструктуру легуре AlMn1, састава: 0,88% Mn, 0,27% Fe и 0,21% Si. Узорци димензија 40×50 mm и дебљине: 10, 5 и 2 mm изливени су у бакарну кокилу масивног пресека. Остварене су брзине хлађења од 30 до $780^\circ/\text{s}$. Утврђено је да брзина хлађења битно утиче на ширину дендритних грана и дисперзију интерметалне фазе у неравнотежном еутектикуму, док је утицај на величину зрна мали. Такође је утврђено смањење количине неравнотежног еутектикума са повећањем брзине хлађења. Коришћене су методе квалитативне и квантитативне светлосне микроскопије, електронска микроскопа и мерење електричне проводљивости.

VIII-2. СТРУКТУРА ЗАВАРЕНОГ СПОЈА ЛЕГУРЕ Al-5Zn-1Mg

П. Фодор, А. Михајловић и Д. Михајловић

Технолошко-металушки факултет, Београд

За време заваривања легура Al-Zn-Mg, у зони под утицајем температуре (ЗУТ) одигравају се реакције у чврстом стању: интензиван раст талога, поновно растварање талога, трансформација талога у стабилну ета-фазу и директно настајање стабилне ета-фазе. Полазно стање легуре, за дату технологију заваривања, утиче на интензитет појединих реакција, тј. на структуру у ЗУТ-у, а тиме и на механичке особине завареног споја. У овом раду испитивана је промена структуре у ЗУТ-у легуре Al-5Zn-1Mg на растојању 15, 30 и 50 mm од осе завара. Једна серија узорака за електронску микроскопију је израђена

од спрувета које су заварене без претходног предгревања, а друга од спрувета са предгревањем на око 100° . Испитивања су показала да је пад тврдоће код спрувета без предгревања узрокован интензивним настојањем равнотежне ета-фазе. Узорци заварени са предгревањем не показују пад тврдоће на растојању 15 до 50 mm од осе завара због тога што предгревање има ефекте тзв. вештачког старења. За испитивање су коришћене методе оптичке и трансмисионе електронске микроскопије и мерење тврдоће.

VIII-3. УТИЦАЈ ТЕРМОМЕХАНИЧКЕ ОБРАДЕ НА ПРОМЕНУ СПЕЦИФИЧНОГ ЕЛЕКТРИЧНОГ ОТПОРА AlMgSiCu ЛЕГУРЕ

С. Н. Сојадиновић

Технички факултет, Бор

Испитивана је промена специфичног електричног отпора AlMgSiCu легуре у зависности од термомеханичке обраде. Узорци AlMgSiCu легуре су, пре мерења специфичног електричног отпора, припремани по следећој шеми: 1. примарно старење, 2. примарно старење + деформација и 3. примарно старење + деформација + секундарно старење. После хомогенизације ($520^{\circ} - 24 \text{ h}$), узорци су термички растварани ($520 - 30 \text{ min}$), затим каљени у води и примарно старени ($160^{\circ} - 10 \text{ min}$). Узорци су, затим, деформисани са 15, 30, 50, 70 и 80%-тним степеном деформације, при чему су коришћена два режима деформације хладним ваљањем: $l_d/h_{sr} \approx 0,7$ и $l_d/h_{sr} \geq 5$, где је: $l_d \sqrt{R\Delta h}$, R - пречник ваљака, Δh -редукција по провлаку и h_m - средња дебелина ваљаног лима. После деформације узорци су секундарно (дупло) старени на $180, 220$ и $250^{\circ} - 1 \text{ h}$. Резултати указују да — поред утицаја укупног степена деформације и температуре термичког таложења — расподела и интензитет максималног смицајног напрезања у критичном попречном пресеку ваљаног метала има велики утицај на промену специфичног електричног отпора. Највеће вредности специфичног електричног отпора добијене су за степен деформације од 30%, после старења на $220^{\circ} - 1 \text{ h}$, за узорак деформисан мање интензивним режимом деформације ($l_d/h_{sr} \approx 0,7$).

VIII-4. УТИЦАЈ РЕЖИМА ДЕФОРМАЦИЈЕ НА СТРУКТУРУ И ТЕКСТУРУ ЛЕГУРЕ AlMgSi

С. Стојадиновић, А. Бабић-Милосављевић, М. Рогулић и В. Миленковић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Испитиван је утицај режима и степена деформације на структуру и текстуру деформације и рекристализације AlMgSiCu легуре. Легура је после термичког растварања и примарног таложења на $160^{\circ}, 10 \text{ min}$, деформисана по два режима $l_d/h_{sr} = 0,7$ и 5, степенима деформације 15, 30, 50, 70 и 80%. Деформисани узорци су рекристалисани и затим испитивани. Утврђено је да режим деформације има великог утицаја како на структуру тако и на текстуру рекристализације. Највећа разлика између два режима деформације се запажа при малим степенима деформације, што је и за очекивати јер је унета енергија за исте степене деформације различита. Та разлика се смањује са повећањем степена деформације што се видно одражава на текстуру.

VIII-5. УТИЦАЈ ПОЛАЗНЕ СТРУКТУРЕ НА ДИЛАТОМЕТРИЈСКО ПОНАШАЊЕ МАРАГИНГ ЧЕЛИКА Fe-Ni-Co-Mo-Ti ТИПА ПРИ ЗАГРЕВАЊУ И ХЛАЂЕЊУ

Н. П. Видојевић, Н. М. Нововић-Симовић и Б. М. Анђелић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Да би се испитао утицај полазне структуре марагинг челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа на фазне промене које се одигравају при загревању до температуре каљења (815°) и хлађењу до собне температуре, дилатометријске спрувете су претходно загреване до различитих температура у подрују $500\text{--}815^{\circ}$ и хлађене у пећи дилатометра до собне температуре. Анализа дилатометријских кривих добијених при загревању претходно третираних спрувета до 815° и хлађењу до собне температуре, показује да полазна структура испољава битан утицај на процес аустенитизације испитиваног челика и његово понашање при хлађењу. Уочене разлике у промени дужине дилатометријских спрувета при загревању до температуре каљења у укупним дужинским променама при хлађењу до собне температуре, као и у дилатометријском ефекту аустенитно-мартензитне трансформације и положају одговарајуће M_s -тачке, продискутоване су у зависности од фазног састава испитиваног челика у полазном стању и стања аустенита на температури каљења. Додатна испитивања која су се са-стојала у претходном вишеструком загревању дилатометријских спрувета до одређене температуре, потврдила су запажања о великом утицају полазне структуре на процес аустенитизације испитиваног марагинг челика и његову мартензитну трансформацију при хлађењу.

VIII-6. ЗАВИСНОСТ КОЕФИЦИЈЕНТА АКУМУЛАЦИЈЕ ТОПЛОТЕ ОД САСТАВА КАЛУПАРСКИХ МЕШАВИНА

С. Марковић

Технолошко-металушки факултет, Београд

Дужина трајања (време) кристализације и даљег хлађења одливака мерило је акумулативне способности дате мешавине, а то се опет може изразити преко коефицијента акумулације топлоте мешавине b_2 , који на неки начин збирно репрешентује термофизичка својства калупарских материјала. На основу кривих хлађења добијених мерењем температуре у центру експерименталног одливка ливеног у испитиваним калупарским мешавинама уз помоћ Вајникове једначине за случај очвршћавања легуре у неметалном калупу, добијене су бројне вредности коефицијената акумулације топлоте датих мешавина. Средње вредности коефицијената акумулације топлоте b_2 мешавина са кварцним, хромитним и ситермагнетитним песком и бентонитом као везивом стоје у односу: $1:1,47:1,73$. Средње вредности коефицијената b_2 истих ових мешавина, али са воденим стаклом као везивом, стоје у односу $1:1,16:1,51$. Добијени резултати недвосмислено наводе на закључак да употреба калупарских материјала на бази ватросталних пескова (у овом случају хромитног и синтермагнетитног) даје веће вредности b_2 , односно брже хлађење, што указује на могућност њихове примене код већих пресеска одливака.

VIII-7. УТИЦАЈ СИЛИЦИЈУМА НА ПОЈАВУ И КОЛИЧИНУ ФЕРИТА У ПОВРШИНСКОЈ СТРУКТУРИ ИЗЛИВАКА ОД СИВОГ ЛИВА

М. Томовић и С. 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 силицијум утиче на стварање феритноперлитних слојева. За испитивање утицаја силицијума на појаву и количину ферита у површинској структури изливака проценат силицијума мењао се 1,97%, 2,10%, 2,23%, 2,50%. Изливци су ливени у пешачне калупе. Одређивање дубине и количине феритних површинских слојева испитивано је на изливцима, чије су димензије износиле 100, 75, 50, 25, 10 и 5 mm. Температура ливења кретала се од 1370—1400°. Металографска испитивања површинског слоја изливака потврђује да је утицај силицијума у сивом ливу значајан и да изразито утиче на карактер површинске структуре.

VIII-8. УТИЦАЈ ПРОЦЕНТУАЛНОГ САДРЖАЈА ОЛОВА НА КОЕФИЦИЈЕНТ ФРИКЦИЈЕ СИНТЕРОВАНИХ ФРИКЦИОНИХ МАТЕРИЈАЛА

Д. Трифуновић, Н. Недељковић и Л. Ступарсвић

Технолошко-металушки факултет, Београд и Технички факултет, Бор

Испитивани синтеровани фрикциони материјали представљају више-компонентне псеудолегури Cu-Sn-Pb-графит-SiO₂. У раду су праћене промене коефицијента фрикције са различитим процентуалним садржајем олова у материјалу од 0—11% Pb. Планирање експеримента и обрада резултата вршена је коришћењем математичке „Симплекс“ методе.

ИНДЕКС УЧЕСНИКА 24. САВЕТОВАЊА

Аврамовић-Ивић, М. 102
Алексић, Б. Д. 74
Андрејевић, В. 82, 83
Анђелић, Б. М. 130
Арађан, Б. 121
Арсин, Б. 117
Аст, Т. 94
Атанасова, Б. 118
Атанасоска, Љ. 100
Атанасоски, Р. Т. 101, 103
Аџић, Р. 102

Бабић, Д. 89
Бабић-Милосављевић, А. 129
Балеску, Р. (Balescu, R.) 96
Барл, Б. 87
Бастич, М. 90
Баћанов, Б., 115, 115
Биненфелд, З. 113
Бјелаковић, М. 83
Бјелић, Ј. 84
Богданов, Ж. 120
Брзић, А. 97
Бугарчић, Ж. Д. 73

Вајганд, В. Ј. 107
Валент, В. 123, 123
Васић, В. 105
Величковић, Ј. С. 88
Вељковић, М. 93, 93, 96
Вељковић, С. 102, 112
Веселиновић, Д. 98
Видојевић, Н. П. 130
Виторовић, Д. 88
Војводић, Љ. 85
Врвић, М. М. 88
Врховац, Љ. 89
Вуксан, Г. 93
Вуњак-Новаковић, Г. 115
Вучелић, Д. 92
Вучетић, Ј. 88
Вучковић, Г. Н. 71
Вучуровић, Б. 108

Гајинов, С. 102
Гал, И. 72
Гал, О. 89
Гал, Ф. Ф. (Gaál, F. F.) 106, 107
Гаши, К. М. 106
Гашић, М. Ј. 86, 87, 90
Глигорић, М. Ј. 79
Глишић, М. 123
Гојковић, С. 82
Голобочанин, Д. 93, 93, 96
Гологлавић-Колб, М. 89
Грбић, Б. 75
Гргур, В. 85
Гризо, А. 118, 118
Грозданић, Д. 124
Грујић, М. 74
Грујић-Ињац, Б. 111
Гутман, И. 81, 85, 86, 86

Дабовић, М. 84
Дакић, Д. 116, 117, 117
Дворнић, П. Р. 90
Дељац, В. 113
Деспић, А. Р. 100, 101
Димитријевић, Ј. 84
Дојчиновић, М. 74
Дражић, Д. М. 100, 100, 101

Ђаковић, Ч. 127
Ђаконовић, Ј. 120
Ђармати, Ш. 87
Ђорђевић, А. 105
Ђорђевић, Б. 123, 123, 126
Ђурђевић, П. 73
Ђурић, М. 124

Живанов, Ж. 113
Живановић, Б. 78

Зафировски, С. 77, 77
Здујић, М. 122
Златановић, В. 77, 77, 100
Златковић, В. 100
Змбов, К. Ф. 93, 93, 96

Ивковић, С. 74
Игов, Р. 108
Икономов, Н. 93
Илић, З. 103
Илић, П. 72, 73
Исаковски, С. 78

Јањић, Т. Ј. 97, 105, 109, 109
Јеликић, М. 98
Јеремић, Д. 94
Јовановић, П. 117
Јовановић, Б. 84
Јовановић, Г. 115, 117
Јовановић, Д. 75
Јовановић, З. 115
Јовановић, Ј. А. 90, 121
Јовановић, Љ. 117
Јовановић, М. С. 104, 108
Јовановић, С. Б. 75, 75
Јовановић, С. В. 113
Јовановић, С. Ђ. 126, 126
Јовановић, С. М. 96
Јовић, П. 111
Јордовић, Б. 128
Јосимовић, Љ. 113
Јурањић, И. 85
Јурањић, Н. 70, 71

Калакџијан, М. 109
Каневча, Г. 98
Кљајић, З. 86
Кобиларов, Н. 97
Ковачевић, С. 78
Ковачић, Н. 93
Коларих-Анић, Љ. 96
Кончар-Ђурђевић, С. 122, 123

Копечни, М. 103
Крмар, М. 95, 96
Крстајић, Н. В. 101, 103
Кубичек, Р. 79
Кузмић, Д. Љ. 106
Кукучка, М. 113

Лесковац, В. 112
Лихтер, Р. Л. (Lichter, R. L.) 70, 71
Лоренц, Љ. 84

Мајданац, Љ. 87
Мајкић-Синг, Н. (Majkić-Singh, N.) 111
Мајсингер, Д. (Maysinger, H.) 113
Максимовић, М. 99, 113
Максимовић, М. Д. 99
Малинар, М. Ј. 70, 71
Маринковић, Д. 82
Маринковић, Ј. 87
Марјановић, З. 75
Марковић, В. 89, 97
Марковић, Д. З. 94
Марковић, Р. 82
Марковић, С. 130
Матијашевић, С. 131
Ментус, С. 74, 102, 120
Милак, М. 119
Милановић, Љ. 75, 79
Миленковић, В. 129
Миленковић, С. 88, 129
Милетић, М. Б. 93, 93, 96
Милетић, Г. 108
Милић, Ђ. 108
Милић, Н. Б. 73, 73
Миловановић, А. 82
Миловановић, Г. 105
Миловановић, Ј. 83
Миловић, С. 98, 103
Милосављевић, Е. Б. 109, 109
Милосављевић, С. 82, 94
Милошев, Н. 80
Милошевић, М. 89
Милошевска, Р. 109
Милошевски, М. 77, 77
Миљковић, Д. А. 106
Миљковић-Стојановић, Ј. 85
Миоч, У. 95
Митровић, М. 108, 114, 119
Мићић, З. 83
Мићић, Ј. 119, 122
Михаиловић, М. Љ. 82, 82, 82, 83, 84, 94
Михаиловић, М. М. 83
Михајлов, А. 126, 126
Михајловић, А. 128, 128
Михајловић, Д. 128, 128
Михајловић, М. 123, 124
Миховиловић, Ј. 102
Мишић-Вуковић, М. 83, 84, 84
Молнар, О. 105
Момчиловић, С. 84
Мук, А. 105

Нанађакара, В. (Nanajakkara, B.) 109
Недељковић, Н. 131
Нешковић, О. 93, 93, 96, 98
Николић, А. 97

Николић, Б. 103
Николић, С. Д. 107
Нинковић, Р. 127
Новаковић, М. 124
Нововић-Симовић, Н. М. 130

Одавић-Јосић, Ј. 114, 115
Ока, С. 117

Павасовић, В. 98, 116, 117, 119
Павловић, Г. 84
Павловић, М. Г. 101
Павловски, Б. 77, 77
Палић, Р. М. 90
Панић, О. 119
Пасуљ, М. Б. 97
Пауновић, П. 124, 126, 126
Пашајлић, В. Ж. 106
Пекарек, В. 72, 73
Перић, М. 95, 96
Перичин, Д. 112
Петковска, Љ. 98
Петрановић, Н. 120
Петрашиновић, Љ. 124
Петрашиновић-Стојкановић, Љ. 125
Петровић, Ђ. 87
Петровић, П. 88
Петровић, С. 105
Петровић-Ђаков, Д. 88
Пецев, Т. 108
Планојевић, Д. 127
Попоска, Ф. 118
Прибићевић, С. 79, 76, 114, 115, 115, 120
Пупезин, Ј. 98
Путник, С. 114, 115, 115
Пфент, Л. Б. (Pfendt, L. B.) 97, 105, 106
Пфент, П. А. (Pfendt, P. A.) 116

Радак, В. 95
Радивојша, П. Н. 70, 71
Радић, И. 78
Радић, М. 125
Радић-Перић, Ј. 95
Радовановић, Д. 127, 127
Радовић, Љ. 113
Радојковић-Величковић, М. 83, 84
Раногајец, Ј. 78
Расулић, Г. 75, 75, 80, 80
Рашић, С. 108
Рекалић, В. 108
Рибникар, С. В. 94
Ристић-Шолајић, М. 105
Рогулић, М. 129
Руварац, А. 72, 73

Сабо, Т. 71
Савић, Р., 79
Савковић-Стевановић, Ј. 122, 125, 126
Сарић, С. 72
Силвермен, Џ. (Silverman, J.) 97
Скала, Д. 89, 90, 119, 119, 121, 122
Славејков, А. 125
Сокић, М. 122
Солујић, Љ. 71
Спасојевић, М. Д. 101, 103
Спиревска, И. 108

- Срдановић, М. К. 109
 Стаматова, Н. 118
 Стамболиев, Х. 118
 Станковић, З. Д. 100
 Станковић, С. 112
 Стевановић, М. 78
 Стефановић, М. 85, 121, 121
 Стефановић, М. С. 116, 117
 Стефановић, Р. 116, 119
 Стоиљковић, Д. 96
 Стојадиновић, С. 129
 Стојадиновић, С. Н. 129
 Стојаковић, Ђ. Р. 70
 Стојановић, Д. Ђ. 107
 Стојановић, О. М. 122
 Стојаковић, С. Р. 94
 Ступаревић, Л. 131
 Суљкановић, М. 120, 120, 125
- Тасић, А. 123, 123, 124, 126
 Тахар-Шериф, З. (Tahar-Cherif, Z.) 89
 Теодоровић, М. 87
 Терлецки-Баричевић, А. 75
 Тодоровић, М. 93
 Тодоровски, Т. 109
 Толић, А. 72, 73, 124
 Томовић, М. 131
 Тонић, Д. 118
 Топалов, А. С. 107
 Токсић, Д. 73
 Тотовић, В. 83
 Тривић, С. 112
- Трипковић, А. 102
 Трифуновић, Д. 131
 Туцовић, А. 123
- Ђелап, М. 70, 71, 71
 Ђемаловић, Д. 79
 Ђеранић, Т. 95
 Ђирић-Матијевић, Г. 124
- Унгер, З. 76, 76, 115, 120, 120
 Урошевић, М. 117
- Филиповић, В. 103
 Филиповић, М. 124
 Фодор, П. 128
- Хераковић, Г. 121
 Хоџић, Е. 76, 76
 Хранисављевић-Јаковљевић, М. 81, 85
- Чен Шен Хао (Chen Shen Hao) 100
 Чучковић, Ј. 116
- Шабан, М. 88
 Шафрањ, А. 97
 Шећеров-Соколовић, Р. 115, 115
 Шипка, В. 79
 Шиповац, О. 85
 Шљукић, М. Ј. 101
 Шушић, М. 74, 102, 120

**24th ANNUAL MEETING
OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY**

ABSTRACTS OF PAPERS

I. GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

I-1. STUDY OF AMINO ACIDS COORDINATED TO COBALT(III) BY ^{15}N NMR SPECTROSCOPY

N. Juranić, R. L. Lichter, M. B. Čelap, M. J. Malinar and P. N. Radivojša
*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Hunter College of the
C. U. N.Y., New York, USA*

Nitrogen-15 NMR chemical shifts of amino acids coordinated as the amino-carboxylato chelate ligands to cobalt(III) in λ -*cis*(NO_2), *trans*(NH_2)- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{Am})_2]^{-(or+)}$ complexes (AmH =amino acid) have been determined. The chemical shifts of the amino nitrogen directly bonded to cobalt(III) are moved considerably to higher shielding in comparison with those of the free aminocarboxylato ligand, the zwitterion, or the protonated amino acid. The shift to higher shielding is sensitive to the nature of the amino acid.

I-2. COORDINATION SHIFTS IN ^{15}N NMR SPECTRA OF GLYCINATO AND ETHYLENEDIAMINE LIGANDS IN COBALT(III) COMPLEXES

N. Juranić and R. L. Lichter

*Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Hunter College of the
C. U. N.Y., New York, USA*

Nitrogen-15 NMR spectra of the $[\text{Co}(\text{ox})_x(\text{gly})_y(\text{en})_z]$ -type complexes (oxH_2 = oxalic acid, glyH = glycine, en = ethylenediamine) have been studied. ^{15}N NMR signals of glycinato and ethylenediamine ligands exhibit shielding coordination shifts, ranging from -19 to -62 ppm. The coordination shifts are very sensitive to the *trans* influence, while the *cis* influence is about four times less pronounced and of the opposite sense. A theoretical interpretation of the coordination shifts is given.

I-3. SYNTHESIS OF GLYCYLGLYCINATONITROPROPYLENEDIAMINECOBALT(III) AND INVESTIGATION OF THE REACTIVITY OF COORDINATED LIGANDS

Lj. Solujić, M. B. Čelap and T. Sabo

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

By the reaction of glycyglycinatonitropropylenediaminecobalt(III), obtained from propylene-diamine and $\text{mer-}[\text{Co}(\text{glygly})(\text{NO}_2)_3]^{2-}$, with acetaldehyde in alkaline solution ($\text{pH} = 11$), at room temperature, three condensation products have been obtained. On the basis of data obtained from electronic and PMR spectra it might be concluded that the first isolated complex represents a dipeptidato ligand Schiff base of the starting complex; the second complex is a condensation product of acetaldehyde and the N-terminus CH_2 group of the dipeptidato ligand of the starting compound, and the third product obtained represents a diamine ligand Schiff base of the starting substance. Finally, the possible mechanism of this reaction was proposed.

I-4. THE EFFECT OF THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF COMPLEXES ON THEIR R_f VALUES OBTAINED BY TLC ON ALUMINA

M. B. Čelap, G. N. Vučković, T. J. Janjić, M. J. Malinar and P. N. Radivojša

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

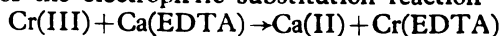
The effect of the absolute configuration of cobalt(III) complexes on their R_f -values, obtained by TLC on alumina G, has been studied. Nineteen pairs of internal diastereoisomers, containing some of the following ligands: glycine, L- or D-amino acid, nitro group, ammonia, 1,2-diaminoethane and 1,3-diaminopropane were chromatographed. The separation was achieved using 13 monocomponent and 10 multicomponent solvent systems. It was observed that diastereoisomers of the same absolute configuration, containing a coordinated amino acid of the same absolute configuration and belonging to the same homologous series, have higher or lower R_f -values than the diastereoisomers of the opposite configuration, regardless of the solvent system used. It was supposed that the mechanism of the separation is adsorption. A new possibility for the determination of the absolute configuration of complexes of the same homologous series has been proposed.

I-5. ELECTROPHILIC SUBSTITUTION OF Cr(III) IN Ca-EDTA COMPLEXES

S. Sarić and I. Gal

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The kinetics of the electrophilic substitution reaction



has been investigated spectrophotometrically, at a large excess of Ca(EDTA) in

solution. Kinetic curves have been obtained at various pH and temperatures. Results are discussed in terms of two possible mechanisms: (1) dissociative path, i. e. dissociation of Ca(EDTA) and successive formation of Cr(EDTA) , and (2) associative path, according to which a dinuclear Cr-Ca-EDTA intermediate is formed.

I-6. A STUDY OF THE $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ION EXCHANGE PROCESS AND TRANSFORMATION APPEARANCES ON AMORPHOUS ZIRCONIUM PHOSPHATE

P. Ilić, V. Pekarek, A. Ruvarac nad A. Tolić

Technical Faculty, Bor, Institute for Inorganic Technology of the Czechoslovakian Academy of Sciences, Prague, ČSSR, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences Belgrade

The process of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ion exchange on amorphous zirconium phosphate was studied on a LKB microcalorimeter, of the type 8700—1, with intensive mixing. In all studies the solid phase was the same, while the aqueous phase consisted of a mixture of CuCl_2 and HCl solutions, at constant solution ionic strength ($I=0.1$). Based on the results of the measurements of reaction heats it may be stated that by introducing the sorbent into the system containing the Cu^{2+} solution there exist at least two reactions: the reaction of sorbent wetting which gives an exothermic heat effect and the reaction of Cu^{2+} ion exchange with the hydrogen ion in the solid phase of amorphous zirconium phosphate which gives an endothermic effect. Based on the results of studies of samples of amorphous zirconium phosphate, the possibility of the existence of sorbent phase changes during $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ion exchange and of very low sorbent crystallinity were pointed out.

I-7. MEASUREMENT OF THE REACTION HEAT OF $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ION EXCHANGE ON AMORPHOUS ZIRCONIUM PHOSPHATE

P. Ilić, A. Ruvarac, V. Pekarek and A. Tolić

Technical Faculty, Bor, Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and Institute for Inorganic Technology of the Czechoslovakian Academy of Sciences, Prague, ČSSR

The process of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ion exchange on amorphous zirconium phosphate was studied on two different types of microcalorimeters. In the first case a calorimeter of the Calvet type was used, produced by Standard Telephones and Cables Ltd., England, where in the reaction vessel a very slow process of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ion exchange was taking place. In this case, because of very slow ion exchange kinetics, the process of ion exchange of Cu^{2+} with the H^{+} ion on amorphous zirconium phosphate, i. e., the total endothermic effect, was given in a large time interval. In the other case, measurement of the reaction heat of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ion exchange was carried out on an isothermal differential microcalorimeter, of the type Ni-Re, made in ČSSR, with intensive mixing of the system. The studies, with both types of microcalorimeters, were carried out with a mixture of solutions of CuCl_2 and HCl , with a total ionic strength of $I=0.1$. Based on the calorimetric measurements

of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ion exchange the isotherm and total heat effect were determined, which contained, apart from the reaction heat of $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$ ion exchange, the heat of wetting of the ion exchanger, the heat of dilution of the solution and the ion hydration heat, as well.

I-8. HYDROLYSIS OF THE COPPER(II) ION IN SODIUM CHLORIDE MEDIUM

N. B. Milić and P. Đurđević

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

The hydrolysis of the copper(II) ion in 3.0 M (Na)Cl medium was studied by the emf method at 25°C. The data show that the copper(II) ion hydrolyzes between pH 4 and 5 depending upon its concentration. Thus, as the copper concentration increases, the beginning of hydrolysis is shifted to lower pH values. A low extent of copper hydrolysis can be obtained before a colloidal or active precipitate occurs, particularly at higher concentrations of the copper(II) ions.

I-9. HYDROLYSIS OF THE THORIUM(IV) ION IN SODIUM PERCHLORATE MEDIUM

N. B. Milić, Ž. D. Bugarčić and D. Toksić

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

The hydrolysis of the thorium(IV) ion in various concentrations of sodium perchlorate media was studied by the emf method at 25°C. The data show that the extent of thorium hydrolysis increases with increasing its concentration, but decreases with increasing concentration of the medium ions. The composition of the hydrolytic complexes and their stability constants also indicate the effect of the ionic medium. Using data of thorium hydrolysis in sodium nitrate, chloride and perchlorate media the effect of complex formation with anions of the media was considered.

I-10. CATALYTIC ACTIVITY OF FeSO_4 IN MOLTEN SALTS

M. Dojčinović, M. Šušić and S. Mentus

Institut of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Catalytic activity of the following molten mixtures was studied: FeSO_4 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - K_2SO_4 - Li_2SO_4 and FeSO_4 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - K_2SO_4 - ZnSO_4 with various molar percentages of FeSO_4 (3.0 and 18.0), at temperatures of 515°, 530° and 560°C. It was found that these systems might be used as homogeneous catalysts for the oxidation of SO_2 to SO_3 . The rate of SO_2 oxidation in contact with liquid catalysts was also investigated.

I-11. COMPARATIVE INVESTIGATION OF NATURAL MAGNETITES AS THE BASIS OF THE AMMONIA SYNTHESIS CATALYST

B. D. Aleksić, M. Grujić and S. Ivković

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Mines of Majdanpek Majdanpek

The most active known catalysts for ammonia synthesis have been obtained from magnetite. Investigations of the physico-chemical properties of magnetites from deposits in Majdanpek (Yugoslavia), Krivoi Rog (USSR) and Malmberget (Sweden) have been performed with the purpose to judge the possibility of producing the catalyst on the basis of domestic magnetite. Analyses of the ingredients content, the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio, the phase composition as well as the thermal behaviour of the investigated samples have shown that magnetite from Majdanpek is very convenient as the basis of the ammonia synthesis catalyst. Ingredients in our magnetite are not expected to inhibit the catalyst, except a somewhat higher content of silicon compounds, the nature of which has to be defined in order to apply the proper procedure of adjusting the concentration of this promotor in the catalyst.

I-12. ACTIVITY OF $\text{ZnO-CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ SYSTEMS IN THE REACTION OF METHANOL DECOMPOSITION

A. Terlecki-Baričević, B. Grbić and D. Jovanović

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The catalytic activity and selectivity of ZnO , Cr_2O_3 , ZnCr_2O_4 , $\text{ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu-ZnCr}_2\text{O}_4$ systems, as well as the activation energies of the methanol decomposition reaction on these catalysts, have been investigated. The role of individual components in the activity of the used catalysts has been discussed.

I-13. APPLICATION OF THE DIFFERENTIAL MICROCALORIMETRIC METHOD FOR ACTIVE CATALYST SURFACE DETERMINATION ON THE BASIS OF ELEMENTAL COPPER

S. B. Jovanović, Z. Marjanović and G. Rasulić

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

The subject of this communication is the investigation of a differential microcalorimetry application possibility for the determination of active catalyst surfaces. The method is based on cupric oxide reduction energy determination, which is present in the catalyst as well as the reduction energy of pure (p. a.) cupric oxide on a DSC-1B microcalorimeter in a dynamic atmosphere of hydrogen. By the method of continuous flow and by BET equation application the specific surface of p. a. cupric oxide has been determined. The specific surface of cupric oxide in catalyst samples has been determined from the ratio of the cupric oxide reduction energy in the catalyst and the p. a. cupric oxide reduction energy as

well as from its specific surface. Comparison of the values obtained for the cupric oxide specific surface in the catalyst, with the results of their activity determination, has shown that the specific surfaces determined by this method, represent a measure of the catalyst active surface.

I-14. CATALYST CHANGE INVESTIGATION OF THE SYSTEM ZnO-CuO-Cr₂O₃ DURING ITS REGENERATION IN AN INDUSTRIAL REACTOR

G. Rasulić, Lj. Milanović and S. B. Jovanović

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

A catalyst on the basis of ZnO-CuO-Cr₂O₃ for carbon monoxide low temperature conversion is sensitive to the effect of increased temperatures and to the influence of sulfur and chlorine compounds which act as catalytic poisons. During the catalyst use copper metal crystals begin to enlarge in the industrial reactor which causes a catalyst deactivation. By the regeneration process, that is foreseen for catalysts on the basis of chromium oxide, its activity is improved, and the catalyst life time prolonged. The aim of this work was the investigation of active component changes in catalysts for carbon monoxide low temperature conversion caused by regeneration in an industrial reactor. The active surface increases for about 10—20% in relation to the catalyst before regeneration by catalytic filling oxidation, which represents the first phase of catalyst regeneration. In the second regeneration phase, which is carried out by washing of the oxidized catalytic layer, a further increase of 9—16% of the active surface is attained.

I-15. PROCESSING OF RESIDUAL GRANULATED MATTER FROM THE FURNACE FOR BUCK ASH BURNING. II. SEPARATION OF Na₂SO₄ AND NaCl

S. Pribičević, Z. Unger and E. Hodžić

*Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad, Sodaso Institute, Tuzla
and Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb*

The residual granulated matter after black liquor burning was washed with a solution of HCl with subsequent neutralization. There remains a solution of Na⁺, K⁺, SO₄²⁻ and Cl⁻. The present Na₂S and Na₂SO₃ are separated and converted into chlorides. A concept is given for the way of salt crystallization, which enables the production of Na₂SO₄ · 10 H₂O, NaCl and the rest which contains K⁺ and other admixtures. The yield of Na₂SO₄ is 90—95%, of NaCl about 90%. These results represent the basis for the construction of equipment for commercial production of Na₂SO₄ and table salt.

I-16. PROCESSING OF RESIDUAL GRANULATED MATTER FROM THE FURNACE FOR BUCK ASH BURNING. I. SEPARATION OF Na_2CO_3 AND Na_2SO_4

S. Pribićević, Z. Unger and E. Hodžić

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad, Sodaso Institute, Tuzla and Faculty of Technology, Zagreb University, Zagreb

The granulated matter after black liquor burning was washed with water. The obtained solution contained: Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , S^{2-} , and SO_3^{2-} . Separation of the salts into corresponding groups has also been carried out including NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ and the rest which contains impurities. A procedure has also been given for the separation of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NaCO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ into groups and the rest with impurities. The yield of Na_2CO_3 is about 90% and of Na_2SO_4 90—95%. According to the obtained results it is reasonable to build equipment for commercial production of Na_2SO_4 with the possibility of recycling $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ or NaHCO_3 into the process.

I-17. LIGHTWEIGHT CERAMIC MATERIAL WITH HYDROSILICATE BONDING

B. Pavlovski, S. Zafirovski and V. Zlatanović

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

A procedure for obtaining a lightweight ceramic material with hydrosilicate bonding from pumicite-pumice is presented. The experiments were carried out with two granulometrical compositions of pumicite-pumice and with the addition of 10—30% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The products are formed in two ways: by handramming and mechanically by means of a press. After forming, the test bodies are steamed in an autoclave at 0.1 MPa. The obtained product has a volume mass less than 1200 kg/m^3 and could be classified as a light ceramic material.

I-18. SYNTHESIS OF SODIUM HYDROSILICATES BY ALKALINE TREATMENT OF TUFF

V. Zlatanović, S. Zafirovski, M. Miloševski and B. Pavlovski

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

The investigation of the solubility of tuff was made in alkaline solutions of different NaOH concentrations in a different temperature range and different times of treatment. Different sodium hydrosilicates were obtained. Some of these products could be used in the detergent industry and in the industry of zeolite inorganic synthesis. At the same time the kinetics of the rate of solubility was determined by using the Awrami-Jerofeev equation, within the investigated range.

I-19. POLYTHERMAL SINTERING OF MgO ACTIVE POWDER**M. Miloševski***Faculty of Technology, Skopje University, Skopje*

The kinetics of obtaining MgO active powder by means of the thermal dehydroxylation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was investigated. The classical kinetic parameters of obtaining MgO were identified. The MgO active powder was sintered under polythermal conditions and in that case the operative mechanism of mass transfer was identified.

I-20. THERMODYNAMIC ASPECTS OF THE REACTION OF SECONDARY MULITE FORMATION IN K-FELDSPAR MELTS**B. Živanović, M. Stevanović and J. Ranogajec***Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad*

A thermodynamic calculation of the dependence of the standard free energy on the sintering temperature of the electroporcelain mass for a group of chemical reactions describing the formation of secondary mulite in K-feldspar melts is presented. By analysis of the equilibrium diagram of state of $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ we presumed the course of the chemical reactions in K-feldspar melts, and by means of suitable thermodynamic analysis proved the correctness of this assumption.

I-21. INVESTIGATION OF BRICK QUALITY AS A FUNCTION OF THE CONTENT OF CALCIUM CARBONATE IN CLAY**S. Isakovski and S. Kovačević***Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad*

This paper is dealing with the result obtained on bricks produced from clay containing 10—30% of calcium carbonate. The results obtained indicate that the pressing firmness of bricks without limestone are significantly lower than that of the bricks produced from the clay with different calcium carbonate content. The pressing firmness of bricks obtained from the clay containing 30% of calcium carbonate is 90% greater than that of the bricks without limestone. Investigations proved that calcium carbonate has a positive effect on the increasing of brick firmness.

I-22. THE SINTERING OF AN ALKALI ABUNDANT RAW MIX IN HEAT EXCHANGER KILNS

I. Radić

„Dalmacija Cement“, Split

The quality of Portland clinker sintered in a heat exchanger kiln depends primarily on the chemical composition and on the even feeding of the raw mix as well as the way of dispersion and fuel combustion duration. Such a kiln presents, in fact, an imperfect counterflow heat exchanger, so that appropriate attention has to be paid to the quality of the Portland clinker. The presence of alkali oxides can greatly influence the sintering temperature and the formation of minerals in the clinker. In the sintering process alkali compounds and other volatile components take an important part in forming coatings within the kiln, in the gas chamber or in the cyclones. In this work varying quantities of alkali oxides have been added to the industrial raw mix sample and it is proved that the initial quantity of alkali has an important influence on the formation of minerals in the clinker. Within phase system changes the formation of clinker minerals cannot be explained on the basis of the residual amount of alkalis in the clinker, for the total quantity of alkali oxides had contributed only in some phases of crystallization. Therefore the quantity and composition of the melt in the sintering process as well as the rate and way of crystallization have to be taken into consideration.

I-23. POSSIBILITIES OF USE OF SERPENTINE ORE WASTES FOR PRODUCTION OF MAGNESIUM NITRATE AND OTHER MAGNESIUM COMPOUNDS

R. Savić, D. Čemalović, R. Kubiček and M. Gligorić

Faculty of Technology, Tuzla University, Tuzla

The possibility of decomposition of the serpentine waste mass from the asbestos manufacturing process in Bosansko Petrovo Selo was investigated. It appears to be an interesting raw material for the production of magnesium nitrate, which is very important in the manufacture of refractory basic magnesia bricks and for production of mixed mineral fertilizers. The extraction of useful components was carried out with 40% and 50% nitric acid at defined conditions. The obtained solution was treated with ammonium hydroxide in order to precipitate $Mg(OH)_2$. It was found that at a pH of 10.2 about 90% of the magnesium is precipitated from the solution. The remaining NH_4NO_3 solution contains many other components originating from serpentine, which may be used for a production of mixed fertilizers.

I-24. TREATMENT OF THE ORGANIC PHASE REMAINING AFTER THE EXTRACTION OF MINERAL ACIDS FROM THE PROCESS OF RAW PHOSPHATE DECOMPOSITION BY NITRIC ACID

V. Šipka and Lj. Milanović

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

The first phase in the process of fertilizer production is raw phosphate decomposition by some mineral acids. If the decomposition is carried out by nitric acid, phosphoric acid and calcium nitrate appear as the reaction products. In order to avoid the presence of calcium nitrate in the fertilizer, which increases its hygroscopicity, as well as the presence of many heavy metals, which contaminate the ground, an investigation of mineral acids extraction from solutions after raw phosphate decomposition, was carried out. On the basis of many experiments a choice of a suitable organic extragent was made, so that nitric and phosphoric acids are transferred into the organic phase and calcium nitrate into the aqueous phase. In this work the re-extraction process of mineral acids into the water phase has been avoided, and their direct neutralization by gaseous ammonia in the organic phase has been carried out. The mono- and di-ammonium phosphates and ammonium nitrate obtained, are suitable for use in mineral fertilizer technology.

I-25. KINETICS OF THE IV—III CRYSTAL TRANSFORMATION OF AMMONIUM NITRATE IN LIME AMMONIUM NITRATE

G. Rasulić

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

In the manufacture of nitrogen fertilizers in most European countries, lime ammonium nitrate is used instead of technical ammonium nitrate, which is obtained by introducing ground limestone into the ammonium nitrate melt. The subject of our investigations has been the influence of limestone, that is calcium carbonate, on the ammonium nitrate crystal transformation IV—III into lime ammonium nitrate. The investigations were carried out on a derivatograph. Kinetic parameters of the crystal transformation were calculated from the DTA curves by applying various procedures. In order to explain the influence of the introduced limestone, investigations were carried out on lime ammonium nitrate samples, obtained in laboratory by mixing reagent grade calcium carbonate and ground limestone respectively with the ammonium nitrate melt. The results obtained were compared with the results for pure ammonium nitrate, which had previously been subjected to the same temperature treatment as well as for lime ammonium nitrate samples from the industrial plant.

I-26. INFLUENCE OF CONDITIONS OF DETERMINATION ON THE OBTAINED VALUES OF CRITICAL RELATIVE HUMIDITY OF MINERAL FERTILIZERS

N. Milošev and G. Rasulić

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

Hygroscopicity is known as a negative characteristic of mineral fertilizers, which hinders storage, transportation and application of these materials. Due to this, great attention has been paid to hygroscopicity research work. The fertilizer hygroscopicity is characterized by the hygroscopic point i. e. the critical relative humidity for a fixed temperature and by the absorption rate. There are no standard methods for their determination. A method suitable for the fertilizer industry should enable both simultaneous and rapid processing of many samples. Our investigations were aimed to define the mineral fertilizer hygroscopicity determination conditions that provide the set requirements. The absorption rate of water vapor was determined at static and dynamic conditions. The time necessary for establishing the equilibria in these conditions for different fertilizers was investigated in order to define the conditions for hygroscopic point determination on the basis of the results obtained. The influence of the mineral fertilizer initial water content and the influence of the chemical composition on their hygroscopicity were investigated.

II. ORGANIC CHEMISTRY

II-1. OXIDATION OF *cis*- AND *trans*-2-CYCLOHEXYLCYCLOHEXANOL BY MEANS OF LEAD TETRAACETATE

M. Lj. Mihailović, R. Marković and A. Milovanović

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

In the course of our studies of the mechanisms of cyclization of alicyclic alcohols by means of lead tetraacetate, it was necessary to investigate the behaviour of *cis*- and *trans*-2-cyclohexylcyclohexanol, and therefore these two alcohols were synthesized. It was found that in the lead tetraacetate reaction both the *cis*- and the *trans*-alcohol afford two diastereomeric tricyclic ethers, whereby, because of more favourable conformational factors, the *trans*-alcohol cyclizes in a higher yield (39%) than the *cis*-isomer (12%). In addition to cyclic ethers, both alcohols give, in different yield, 2-cyclohexylcyclohexanone and the corresponding acetate esters.

II-2. OXIDATIVE CYCLIZATION OF α -METHYLCYCLOHEXANEETHANOL BY MEANS OF LEAD TETRAACETATE

M. Lj. Mihailović, V. Andrejević, S. Milosavljević and S. Gojković

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

In continuation of our studies of the reaction course of oxidative cyclizations, we have now investigated the lead tetraacetate oxidation of the secondary α -methylcyclohexaneethanol. By using preparative gas chromatography, four diastereomeric cyclic ethers of the tetrahydrofuran type have been isolated (in a total yield of about 52%). The relative configurations and the favoured conformations of these ether compounds were determined on the basis of the chemical shifts and coupling constants observed in their ^1H 360 MHz NMR spectra.

II-3. SYNTHESIS AND CYCLIZATION REACTIONS OF 4-METHYL-3-PENTEN-1-OL

M. Lj. Mihailović and D. Marinković

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

The olefinic alcohol 4-methyl-3-penten-1-ol was synthesized and its reactions with reagents which are known to effect intramolecular ring closure were investigated. In all the studied reactions (with sulphuric acid, mercuric acetate and sodium borohydride, N-bromosuccinimide and 3-chloroperbenzoic acid), as the sole reaction product, the corresponding five-membered tetrahydrofuran-type cyclic ether was obtained, i. e. 2,2-dimethyltetrahydrofuran (in the acid-catalysed and oxymercuration-demercuration reactions), 3-bromo-2,2-dimethyltetrahydrofuran (in the reaction with the halogen-donor reagent), and 2,2-dimethyltetrahydrofuran-3-ol (in the epoxidation reaction with peracid).

II-4. THE REDUCTIVE OPENING OF 1,2-EPOXYCYCLOOCTANE

V. Andrejević, M. M. Mihailović, M. Bjelaković, J. Milovanović, M. Lj. Mihailović

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

In the opening of the oxirane ring of 1,2-epoxycyclooctane with aluminium trichloride and mixtures of aluminium trichloride + lithium aluminium hydride, the following was observed: (1) the rate of opening of the three-membered epoxide ring increases with the quantity of aluminium trichloride present in the reaction mixture; (2) the compounds obtained as reaction products are: cyclooctene, cyclooctanone, cyclooctanol, 3-cycloocten-1-ol, 4-cycloocten-1-ol, 7-octen-1-ol, 3-chlorocyclooctanol (in which the position of the chlorine atom and the stereochemistry have not as yet been established with certainty); and (3) the yields and relative distribution of products obtained depend upon the ratio of reactants used in these reactions.

II-5. KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION OF SYMMETRICAL AND UNSYMMETRICAL 1,3-DIKETONES WITH CYANOACETAMIDE. 3. EFFECT OF CATALYSTS.

Mišić-Vuković, Z. Mičić, V. Totović and M. Radojković-Veličković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In continuation of previous investigations of the synthesis of 3-cyano-4,6-dialkyl-2-pyridones with cyanoacetamide, the effect of catalysts on the rate and mechanism of the reaction was investigated. On the basis of the obtained experimental data, the influence of catalysts on the form of both reactants and products was

discussed, on their equilibrium, and on the overall mechanism. The measured reaction constants show that the mechanism is essentially as previously proposed.

II-6. REACTION OF SUBSTITUTED PYRIDINE CARBOXYLIC ACIDS WITH DIAZODIPHENYLMETHANE IN DIMETHYLFORMAMIDE

M. Radojković-Veličković, S. Momčilović and M. Mišić-Vuković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, University Belgrade

Kinetics of the reaction of substituted pyridine carboxylic acids with diazodiphenylmethane has been investigated using dimethylformamide as a solvent. The application of the linear free energy relationship yielded two regression lines with similar ρ values but different $\log k_0$ for electron donor and electron acceptor substituents. The mechanism of the reaction was discussed in the context of the type of substitution and the relative ratio of the nucleophilic and electrophilic solvation effects.

II-7. LEAD TETRAACETATE OXIDATION OF 5 α -CHOLEST-6-ENE-3 β ,5,8 α -TRIOL 3-ACETATE

Lj. Lorenc, **M. Dabović**, G. Pavlović and M. Lj. Mihailović

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

In this work thermal lead tetraacetate oxidation of the 5 α -cholest-6-ene-3 β ,5,8 α -triol 3-acetate has been investigated. It was found that the main reaction products are the isomeric acetoxy epoxides, i. e. 5,6 α -epoxy-5 α -cholest-7-ene-3 β ,9 α -diol diacetate and 5,6 α -epoxy-5 α -cholest-7-ene-3 β ,14 α -diol diacetate (isolated in 19.5% and 14.5% yields, respectively), and also 5 α -cholest-7-ene-3 β ,5,6 α -triol 3,6-diacetate (obtained in 29% yield), indicating that the reaction is taking place by the intermediacy of the C(8)-carbenium ion. These results will be discussed.

II-8. THE EFFECT OF PYRIDINE NITROGEN ON THE ALKALINE HYDROLYSIS OF PYRIDINEACETIC ACID METHYLESTERS

M. Mišić-Vuković, **B. Jovanović**, J. Bjelić and J. Dimitrijević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The inductive effect on the pyridine nucleus has been studied by the investigation of the alkaline hydrolysis of pyridineacetic acid methylesters. The calculated σ^0 constants are used for the estimation of the nitrogen atom influence on the reactivity of the carboxylic groups in different positions of the nucleus.

II-9. INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF CATALYSTS FOR ACETYLENE HYDROGENATION

O. Šipovac, Lj. Vojvodić and M. Stefanović

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

Acetylene hydrogenation on a commercial Pd-based catalyst, in a laboratory reactor at atmospheric pressure of plant process gas, was investigated. The acetylene concentration ranged from 0.006 to 0.6 vol. %. The contents of CH_4 , C_2H_6 and H_2 were determined by gas chromatography.

II-10. THE STRUCTURE OF A GLUCAN ISOLATED FROM THE EDIBLE MUSHROOM *Agaricus bisporus* (L) Sing. S-56

M. Hranisavljević-Jakovljević, J. Miljković-Stojanović and V. Grgur

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

The composition of polysaccharides isolated from the edible mushroom *Agaricus bisporus* (L) Sing. S-56, as well as the structure of one of them were investigated. It was found that the polysaccharide mixture contains at least three polysaccharides: one glucan and two heteroglycans. The glucan consists of a chain containing 90% (1→6)-linked β -D-glucopyranoses with 10% of the units substituted in the position 0—4, and 10% of (1→3)-linked β -D-glucopyranose units.

II-11. TEST OF THE RULES FOR PREDICTION OF THE STABILITY OF HYDROCARBON ISOMERS

I. Gutman and I. Juranić

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Recently Kruszewsky (Pure Appl. Chem 55 (1980) 1525) has reported empirical rules for predicting the stability of isomeric cyclic conjugated hydrocarbons. Subsequently these rules were proved in the frame of the topological theory of conjugated molecules, and also, it was pointed out that the Kruszewsky rules might fail for molecules containing larger $4n$ -membered rings (Z. Naturforsch 55a (1980) 820—2). In the present work the Kruszewsky rules were verified on different molecules. It is found that for the smallest (4-membered) rings the rules hold (at least for our examples), while for large ones, in accordance with prediction, the rules fail.

II-12. TOPOLOGICAL RULES FOR π -ELECTRON CHARGE DISTRIBUTION IN ALTERNANT CONJUGATED MOLECULES WITH ONE HETEROATOM

I. Gutman

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

In this work we examined alternant conjugated molecules with one heteroatom (A_1 molecules). According to the well-known *law of alternating polarity* (Coulson and Longuet-Higgins, 1947), the π -electron charges of two adjacent atoms in an A_1 molecule always have opposite signs. This rule is now proved using the graph theory. The π -electron charge of the atom r of an A_1 molecule can be considered as being induced by the heteroatom. The charge is transmitted from the heteroatom through all paths which connect the atom r and the heteroatom. Each path between the heteroatom and the atom r transmits a certain fraction of the total charge of the atom r . These fractions have been calculated for a number of A_1 compounds.

II-13. CORRELATION BETWEEN THE RESONANCE ENERGY AND THE ELECTRONIC SPECTRA OF BENZENOID HYDROCARBONS

I. Gutman

Faculty of Science, Kragujevac University, Kragujevac

A good linear correlation is found between the p-band frequency and the topological resonance energy (TRE) of benzenoid hydrocarbons. A similar correlation also exists between the (experimental) ionization potentials and TRE. Some other correlations between TRE and spectroscopic data will be reported. These results indicate that TRE is not only a measure for the extra thermodynamic stabilization due to cyclic conjugation in aromatic compounds, but is also related to other measurable physical quantities.

II-14. STEROLS FROM THE MARINE SPONGE *CHONDROSIA RENIFORMIS*

Z. Kljajić and M. J. Gašić

Institute of Biological and Medicinal Research of Montenegro, Kotor, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Chondrosia reniformis (Desmospongia, Chondrosida) is a marine sponge, fairly abundant in the Adriatic sea. By the usual procedure, from the lipid extract, the sterol fraction was isolated in a higher yield than from other related species. The composition of the sterol fraction in which 17 components were identified (GC/MS analysis) is discussed.

II-15. LAVENDER OIL FROM DIFFERENT LOCATIONS IN YUGOSLAVIA

Š. Đarmati, M. J. Gašić and L. Marinković

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, and Chemical Industry
„Merima“, Kruševac*

The quality of lavender oil from different locations in Yugoslavia was investigated by standard methods and by gas chromatography. Oil samples were subjected to chemical modification to achieve optimum quality.

II-16. COVALENT BONDING OF GLUCOISOMERASE TO MODIFIED CELLULOSE

Đ. Petrović and B. Barl

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

The possibility of covalent bonding of glucoisomerase to a matrix consisting of chemically modified cellulose was studied. In one series of experiments the enzyme was linked to the matrix via the C-terminal of the protein and in another via the N-terminal. In the first case the cellulose matrix exposed free NH_2 - and in the second free HOOC -groups; the covalent bonding was achieved with the aid of corresponding carbodiimides. The active immobilized enzyme preparations thus obtained were studied under various conditions with a glucose substrate.

II-17. CHANGES IN DISSOLVING PULP FINE STRUCTURE CAUSED BY ALKALINE TREATMENT CONDITIONS

Lj. Majdanac and M. Teodorović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Both the process of the intrafibrillar swelling of cellulose and the change in crystal lattice take place in caustic soda solutions of particular concentration. An increase in accessibility, as well as the mass transfer occurring in the course of numerous processes of obtaining cellulose derivatives, result from treatment with concentrated aqueous alkali. In this work changes in fine cellulose structure occurring during alkaline treatment and depolymerization of alkali cellulose in a 21% solution of caustic soda in the temperature range 35—65°C, were investigated. Transformation of cellulose I to cellulose II, as well as changes both in the strength and participation of hydrogen bonds were followed by infrared spectra. The crystallinity index and crystallite dimensions were determined from X-ray diffractograms.

II-18. PHYSIOLOGICALLY ACTIVE CONSTITUENTS IN THE ORGANIC SUBSTANCE OF ANCIENT SEDIMENTS

M. Šaban, M. M. Vrvic, S. Milenković, J. Vučetić and D. Vitorović

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

An investigation was carried out of the antimicrobial effect of the polar fractions of bitumens from two ancient sediments, by using an antibiogram method. The polar fractions of the bitumens were isolated from two sediments differing in origin, age and content of organic matter, i.e. from Aleksinac and Kimmeridge shales. Twenty-two fractions were isolated from the Aleksinac shale and 25 fractions from the Kimmeridge shale. Species of bacteria, yeasts and moulds were used as test-microorganisms. Most of isolated fractions showed bacteriostatic as well as bactericidal effects on the following test bacteria: *E. coli*, *S. aureus* and *Str. griseus*. However, not a single fraction showed antimicrobial effects on yeasts and moulds. The relationship was discussed between the composition of the fractions, as determined on the basis of IR spectra, and their physiological activity.

II-19. INVESTIGATION OF THE ISOELECTRIC MOMENT AND CONTENT OF FUNCTIONAL GROUPS OF HUMIC ACIDS

P. Petrović

Faculty of Science, Kosovo University, Priština

The isoelectric moment and content of functional groups of humic acids isolated from raw Kosovo lignite and samples of this lignite oxidized by air, hydrogen peroxide or lignite and air-oxidized lignite show lesser resistance to the action of electrolytes (calcium chloride) than humic acids isolated from the samples of lignite oxidized by solutions of hydrogen peroxide and nitric acid. By the content of carboxyl and hydroxyl groups of the tested humic acids, they show similarities to humic acids of humic clay soil and certain humus and silicate soils of SR Serbia.

II-20. SOLUBILITY PARAMETERS OF POLY(TOLYL-) AND POLY(ETHYLPHENYLMETHACRYLATES)

J. S. Veličković and D. M. Petrović-Đakov

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The solubility parameters of poly(*m,o,p*-tolyl-) and poly(*m,o,p*-ethylphenyl-methacrylates) were determined from limiting viscosity numbers in various organic solvents and their mixtures. The solvents used differ in structure and polarity and comprise hydrocarbons and chlorine- as well as oxygen-containing compounds. The values obtained show that the increasing paraffinic character of the polymers

causes a slight decrease of the solubility parameter. The influence of the position of the alkyl residue (m, o, p) is rather negligible. The experimental values differ to a certain degree from the δ_p values calculated from polymer densities and molar attraction constants.

II-21. RADIATION INDUCED VISCOELASTIC PROPERTIES IN POLYOLEFIN MELTS

V. Marković, O. Gal and D. Babić

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Polyethylene and its copolymers primarily crosslink on irradiation. The effect of irradiation is most pronounced on mechanical and viscoelastic properties above the melting temperature. Tensile strength and creep measurements were used in this work, to characterize radiation induced viscoelastic properties of low density polyethylene and some copolymers in amorphous state. Measurements of the gel ractions and gel doses are also presented.

II-22. RESIDUE FROM THE ATMOSPHERIC DISTILLATION OF CRUDE OIL — THE RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF EXTENDER AND PROCESSING OILS

D. Skala, Lj. Vrhovac, M. Gologlavić-Kolb, M. Milošević and Z. Tahar-Cherif

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade and Refinery „Beograd“, Belgrade

The vacuum distillation of the residue from atmospheric distillation of crude oil was performed for the manufacturing of extender and processing oils for the rubber industry. The results of the characterization of the heavy fraction of vacuum distillation show that some of them have appropriate properties for further cleaning and preparation of different types of processing oils. The heavy fraction has approximately 20% by weight of aromatic compounds, and the remainder are naphthenic and paraffinic compounds. That means that domestic crude oil and an appropriate residue from atmospheric distillation (oil type „Velebit“ from Banat fields) could mainly be used for naphthenic type oil production. In order to eliminate most of the aromatic compounds from the heavy fraction in the cleaning process, two methods were used: extraction with furfural and hydrogenation with different catalysts (Raney-Ni, Co-Mo, Pt on carbon) and also a combination of extraction and further hydrotreating under mild conditions. All characteristics of the prepared oils are in agreement with the properties of commercial processing oil (naphthenic type) and were used for further investigation in different rubber compositions.

II-23. RESIDUE FROM THE ATMOSPHERIC DISTILLATION OF CRUDE OIL — THE RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF ELECTROINSULATION OILS

D. Skala, **M. Basić** and J. A. Jovanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Vacuum distillations of the crude oil residue from atmospheric distillation were performed for the manufacture of electroinsulation oil. The results of the specific characterization of the light fraction from vacuum distillation show that some of them could be used as raw materials provided further cleaning by two methods was performed, i. e. extraction and/or hydrogenation. In the first case furfural was applied as an extraction solvent and in the second the Raney — Ni catalyst was used in the process of hydrotreating. The result of these investigations show that the vacuum distillation of the residue from atmospheric distillation of domestic crude oil from Banat fields („Velebit“) give successful properties which satisfy the necessary requirements for electroinsulation oil. Furthermore, laboratory and semi-industrial scale prepared synthetic electroinsulation oils were used for making different compositions of S:N (synthetic — natural) oils. These mixtures have good compatibility and give better results for their application as electroinsulation oils.

II-24. CHEMICAL COMPOSITION OF THE ESSENTIAL OIL FROM *SATUREA HORTENSIS* L.

R. M. Palić and M. J. Gašić

Faculty of Science, Kosovo University, Priština, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The composition of the essential oil from *S. hortensis* L. was investigated by gas chromatography so that 16 components (out of 27) were identified and their relative ratios established; γ -terpinene (37.0%) and carvacrol (51.3%) were found to be the main constituents. Also, a parallel investigation of the hydrocarbon fraction from *S. hortensis* L. and some of the *Saturea* species was carried out.

II-25. SYNTHESIS AND STABILITY OF BIS(N,N-DIALKYL-N'-PHENYLUREIDO) DIMETHYLSILANE

P. R. Dvornić

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The synthesis of bis(1,1-tetramethylene-3-phenylureido)dimethylsilane from pyrrolidine, dimethyldichlorosilane and phenyl isocyanate was investigated in detail. This compound is of importance as a difunctional monomer for controlled introduction of dimethylsilyl group into the macromolecular chain backbone. The

^1H NMR method was developed to investigate the purity of the product. It was noticed that it was not possible to prepare sufficiently pure *bis*-ureidosilane by this synthetic procedure at temperatures above 0°C . The product was always contaminated by 1,1-tetramethylene-3-phenylurea which might have been formed by its hydrolysis. All attempts to purify urea-contaminated *bis*-ureidosilane proved to be neither efficient nor practical. Thus, the effect of the temperature of the insertion reaction of phenyl isocyanate into the silyldiamine precursor on the purity of the product was investigated. The results showed that at temperatures below -20°C *bis*-ureidosilane with purity exceeding 99% was obtained. ^1H NMR spectroscopy was also used to investigate the stability of the compound under different storage conditions. The results obtained showed rather limited stability such that decomposition occurred in air and nitrogen at temperatures between -20°C and 25°C according to the first order kinetic law with activation energy of about 11 kJ/mol in nitrogen.

III. PHYSICAL CHEMISTRY

III-1. MASS SPECTROMETRIC STUDIES OF RARE GASES USING A TROCHOIDAL ELECTRON MONOCHROMATOR AND THE INVERSE CONVOLUTION METHOD

M. Veljković, O. Nešković, M. B. Miletić, D. Golobočanin and K. F. Zmbov
Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The single and multiple ionization of Ar, Kr, Xe and Ne atoms was investigated in the region near the ionization threshold both by the inverse convolution method and a trochoidal electron monochromator. Many structures due to auto-ionization were found on the ionization efficiency curves. The energy values of the structures were compared with the results from photon impact, spectroscopic studies and with the calculated values for the excited levels of the investigated species.

III-2. IONIZATION AND FRAGMENTATION OF PHOSPHORUS OXYFLUORIDE BY ELECTRON IMPACT

O. Nešković, M. B. Miletić, M. Veljković, D. Golobočanin and K. F. Zmbov
Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Relative intensities and appearance potentials of positive ions in the mass spectrum of POF_3 are reported. Probable ion fragmentation pathways are proposed together with heats of formation of some positive ions, and ionization potentials for POF_2 and POF . The results are compared with available data for other group V oxyhalides, corresponding spectroscopic values and with data from theoretical calculations.

III-3. MASS SPECTROMETRIC ANALYSIS OF THE PLASMA COMPOSITION OF A D. C. ARC BURNING IN PRESENCE OF ETHANOL

G. Vuksan, N. Ikonov, N. Kovačić and M. Todorović
Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The plasma composition of a vertical d. c. arc burning in the presence of ethanol under normal pressure has been analyzed. Mass spectrometric data indi-

cated the presenae of C_2H_2 and H_2 among others. Taking into account certain chemical reactions between C and H, the ratio of partial pressures of C_2H_2 and H_2 was calculated. On the basis of the experimentally determined partial pressures of C_2H_2 and H_2 , and the theoretically calculated ratio of C_2H_2 and H_2 , a mean temperature of the analyzed sample of the plasma was determined.

III-4. ENERGY BALANCE OF ION/MOLECULE REACTIONS 10/20 IN MASS SPECTROMETRY

T. Ast

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Ion/molecule reactions of the type $A^+ + N \rightarrow A^{2+} + N + e^-$, where A^+ represents a monatomic ion formed in the ion source of a mass spectrometer, and N denotes an atom or molecule of a collision gas (usually nitrogen), have been studied for a variety of elements throughout the periodic table, including rare gases, halogens, non-metallic and metallic elements. The energy balance of these reactions enables the determination of double-ionization energies of the species studied; furthermore, the presence of excited electronic states of A^+ ions has been observed in many cases, pointing to the fact that these reactions can be used for determining the energy profile of the ion beam.

III-5. ^{13}C NMR SPECTRA OF CYCLIC KETONES: CYCLOPENTADECANONE

D. Jeremić, M. Lj. Mihailović and S. Milosavljević

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

In the course of studies concerning the mechanism of ketone formation in the lead-tetraacetate oxidation of secondary alcohols, the oxidation of 1-deuterio-cyclopentadecanone was carried out in benzene under thermal (80°) and photolytic (20°, UV irradiation) conditions. Mass spectra of ketones isolated from the reaction mixtures, using preparative gas chromatography, revealed the formation of a monodeuterio ketone in a considerable extent, *i. e.* 42 and 67% in the thermal and photolytic reaction, respectively. In order to determine the deuterium labelling site(s) in these ketones, ^{13}C NMR spectroscopy was applied. The deuterium induced ^{13}C isotope shifts and ^{13}C - 2H couplings measured in the spectra of the ketonic products, as well as in those of the specifically labelled analogues (*i. e.* 2- 2H -, 6- 2H - and 2,2,15- 2H_3 -cyclopentadecanones) unambiguously demonstrated C(6) as the exclusive deuteration site.

III-6. ANALYSIS OF THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF METHANE**D. Z. Marković, S. R. Stojković and S. V. Ribnikar***Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

From literature and recorded data of infrared and Raman spectra of gaseous, dissolved and liquid methane, sets of anharmonicity constants of CH_4 were derived. According to calculated spectra, new assignments for some bands in the near infrared are proposed.

III-7. A STUDY OF FAUJASITE TYPE ZEOLITES BY IR SPECTROSCOPY**V. Radak, U. Mioč and T. Čeranić***Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

In the IR spectra of bivalent metal containing X zeolites at ambient temperature some differences from the original zeolite are observed such as the change of intensity and position of the absorption bands. Particular attention has been paid to the appearance of new bands in the range from $1700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$. The intense bands are assigned to carbonate species formed from the adsorbed atmospheric CO_2 . The changes, in the mentioned IR range, taking place by heating the samples from ambient temperature to 673 K, are followed. The dependence of the band frequency on the properties of the exchanged cations has been noticed. Based on the assigned bands the sites of the exchanged cations in the zeolites are proposed.

III-8. DEPENDENCE OF THE CHANGE IN SPECTRAL LINES AND BAND INTENSITIES OF Ca IN THE PRESENCE OF FLUORINE UPON THEIR EXCITATION POTENTIAL**J. Radić-Perić***Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade*

The influence of the change in the temperature distribution and the plasma composition in a dc arc freely burning in air, due to the presence of fluorine, on the intensities of the spectral lines of Ca, Ca^+ and CaO bands was investigated. The temperature distributions, determined experimentally using a pair of Zn-spectral lines, were combined with the calculations of the plasma composition assuming the LTE. Special attention was paid to the dependence of the change in spectral lines and band intensities upon their excitation potentials.

III-9. INTERPRETATION OF THE ELECTRONIC SPECTRUM OF BH_2 ON THE BASIS OF AB INITIO CALCULATIONS

M. Perić and M. Krmar

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The potential surfaces for the two lowest lying electronic states of the BH_2 radical were obtained. These surfaces were used for calculation of the vibrational energies and wavefunctions. Special attention was paid to the interaction between the electronic and vibrational motions (Renner-Teller effect). The results of calculations enable the interpretation of the experimentally obtained spectrum. A reassignment of the observed bands is suggested.

III-10. THEORETICAL TREATMENT OF BENDING VIBRATIONS IN TRIATOMIC MOLECULES

M. Krmar and M. Perić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

In this work a method for theoretical treatment of the large-amplitude bending vibrations is developed. The kinetic and potential energy operators are developed in Maclaurin series and the vibrational energies and wavefunctions are calculated using the variational method. Various forms of the kinetic energy operator are compared.

III-11. A NEW METHOD FOR COMPUTATION OF IONIZATION EFFICIENCY CURVE PARAMETERS

D. Golobočanin, O. Nešković, K. Zmbov, M. Veljković and M. Miletić

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

A new procedure for estimation of ionization efficiency curve parameters was developed by combination of two well known methods: EDD and STS. The Monte Carlo method has been employed for precise computations. The procedure was successfully used for calculations of appearance potentials of ions of noble gases.

III-12. CALCULATION OF CHARACTERISTIC VOLUMES OF MATTER BY THE ADVANCED SAVIĆ-KAŠANIN THEORY

D. Stoiljković and S. M. Jovanović

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

A survey of the published experimental data about the characteristic volumes of matter (critical volume V_c , hard sphere volume b_0 , covolume b , volume of the

solid phase in the triple point $V_{t,s}$ and volume at absolute zero V_0) has shown that there exists a definite relation between these volumes. Such a relation can be explained by the Savić-Kašanin theory. A method is developed for the calculation of the characteristic volumes.

III-13. ON THE ZELDOVICH CORRECTION FACTOR IN THE RATE OF NUCLEATION EXPRESSION

Lj. Kolar-Anić and R. Balescu

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade, and Faculty of Science, Bruxelles

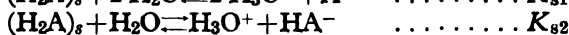
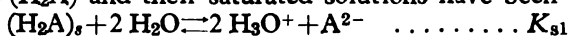
The Zeldovich correction factor in the expression for the rate of nucleation, calculated for different kinetic models of vapour condensation, is discussed.

III-14. STUDY OF HETEROGENEOUS EQUILIBRIA BETWEEN SPARINGLY SOLUBLE DIPROTIC ACIDS AND THEIR SATURATED SOLUTIONS

T. J. Janjić, M. B. Pasulj and L. B. Pfendt

Faculty of Science and Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade

Heterogeneous equilibria in systems containing sparingly soluble diprotic acids (H_2A) and their saturated solutions have been investigated:



The investigated systems contained: 1,2-benzenedicarboxylic acid, 1,3-benzenedicarboxylic acid, 1,4-benzenedicarboxylic acid and octanedioic acid. For the determination of the corresponding equilibrium constants three independent methods, described earlier, have been used: the formation function method, a method based on the determination of the protons bound to the acid in solution, and the solubility method. The results obtained by different methods were in agreement. Besides, on the basis of the equilibrium constants determined in the heterogeneous systems, the acid dissociation constants of the investigated acids have been calculated. The calculated values were in accordance with those obtained by pH-metric titration in homogeneous solutions by the Rossotti-Rossotti method.

III-15. GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC STUDY OF INTERACTIONS IN CYCLOHEXYLFORMAMIDE SOLUTIONS

A. Nikolić, N. Kobilarov and A. Brzić

Faculty of Science, Novi Sad, University, Novi Sad

The behavior of a series of hydrocarbons and their chlorinated derivatives in N-cyclohexylformamide as the stationary phase was studied by gas-liquid chro-

matography. The activity coefficients at infinite dilution were obtained for several temperatures. Thermodynamic parameters of the solution, H_s and S_s , as well as the excess parameters G^E , H^E and S^E were determined. Interactions in the investigated solutions were considered using experimentally obtained parameters.

III-16. MELTING AND CRYSTALLIZATION OF IRRADIATED POLY-1-BUTENE, MODIFICATION I

V. Marković, A. Šafranĳ and J. Silverman

Boris Kidriĳ Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and Institute of Physical Science and Technology, University of Maryland, USA

Thermodynamically unstable modification II is formed when poly-1-butene is crystallized from melt. In solid state, at room temperature the crystal-crystal transformation takes place and the stable modification I is formed. The PIB samples in the crystalline modification I were irradiated by gamma rays. The melting and crystallization behavior, density, IR spectra and gel formation were determined at different absorbed doses up to about 1000 kGy. It is shown that the rate of crystal-crystal transformation is faster in irradiated samples than in non-irradiated ones.

III-17. Fe(III)-TETRACYCLINE COMPLEX COMPOUNDS

D. Veselinović and M. Jelikić

Faculty of Science and Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade

By applying the methods of Job and Bent-French and the method of molar ratios, and using spectrophotometric measurements, it was found that Fe(III) and tetracycline form in acid medium (pH about 2.0) a complex of the ratio 1:1, $[(C_{22}H_{34}N_2O_8H^+)Fe^{+3}]^{4+}$. The complex composition was proved by measuring the pH of the solution according to the Job method. The stability constant was determined by using the Job and Bent-French methods.

III-18. THE VAPOUR PRESSURE ISOTOPE EFFECT OF ACETALDEHYDE

Lj. Petkovska, O. Nešković and J. Pupezin

Boris Kidriĳ Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

High precision measurements of the acetaldehyde vapour pressure were carried out in the temperature range between 201 and 249 K and of the vapour pressure differences $CH_3CHO - CH_3CDO$, $CH_3CHO - CD_3CDO$, $CH_3CHO - CD_3CHO$ in the temperature range between 203 and 290 K. The experimental data of the vapour pressure of CH_3CHO are least-squared to the Antoine equation $\log P = 9.391 + 1153.7/(243.62 + t)$. The data of the vapour pressure differences

between CH_3CHO and its isotope species show that the vapour pressures of CH_3CDO and CD_3CDO are lower, and the vapour pressure of CD_3CHO is higher than the vapour pressure of CH_3CHO . Equations, that represent vapour pressure ratios of the isotope species and CH_3CHO are respectively: $\ln(p_D/p_H) = -3.780/T - 1825.02/T^2$, $\ln(p_D/p_H) = 5.037/T - 2903.92/T^2$, $\ln(p_D/p_H) = -8.531 + 1228.13/T^2$.

III-19. HEAT OF IMMERSION OF QUARTZ SAND, BENTONITE AND THEIR MIXTURES

S. Milonjić, V. Pavasović and G. Kanevče

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The heats of immersion of quartz sand, bentonite and their mixtures were measured in both aqueous and organic solvents at 798 K, using a differential isothermal calorimeter. The results obtained were correlated with the initial solid mixture humidity.

IV. ELECTROCHEMISTRY

IV-1. MECHANISM AND KINETICS OF THE ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF CHALCOPYRITE IN HYDROCHLORIC ACID MEDIA

Z. D. Stanković

Technical Faculty, Belgrade University, Bor

Using galvanostatic and chronopotentiometric methods, the kinetics and mechanism of the electrochemical dissolution of chalcopryrite in hydrochloric acid solutions were investigated. The dependence of the steady state potential of the chalcopryrite electrode on different ions in the hydrochloric acid media was also obtained.

IV-2. ANODIC BEHAVIOUR OF CHALCOCITE IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS

V. Zlatković

Technical Faculty, Belgrade University, Bor

The anodic behaviour of chalcocite in hydrochloric acid solutions was investigated. The rate of anodic dissolution of chalcocite depends on Cu^{++} ion concentration, and the Tafel slopes are about 120 mV. It is shown that the rest potential of chalcocite depends on the activity of Cu^{++} ions in the solution.

IV-3. ANODIC PROCESSES ON IRON IN ALKALINE SOLUTIONS

D. M. Dražić and Chen Shen Hao

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

The anodic dissolution of iron was experimentally investigated in the active range of potentials for different concentrations of KOH (0.05—5 M). By cathodic pre-polarizations with *ca.* 2 mA/cm², good reproducibility of measurements was

achieved. They gave as diagnostic criteria for the mechanistic analysis of the anodic reaction the following: anodic Tafel slope of 60 mV/dec and reaction order $n_{\text{OH}^-} = 1$. The probable reaction mechanisms of this anodic reaction were analysed.

IV-4. EFFECT OF CHLORIDE IONS ON ANODIC DISSOLUTION OF ALUMINIUM

Lj. Atanasoska, A. R. Despić and D. M. Dražić

Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Impedance of high-purity aluminium immersed into sodium chloride solutions of different concentrations has been measured as a function of current density of anodic dissolution. It was established that in concentrated salt solutions the impedance can be interpreted in terms of a simple Randles equivalent circuit, whose dependence on current density points to an activation controlled dissolution process. In dilute solutions, however, a distortion of the complex plane impedances diagram indicates the operation of a complex dissolution mechanism.

IV-5. ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS AND THE STRUCTURE OF RuO_2 — TiO_2 COATINGS IN CHLORIDE SOLUTIONS. THE INFLUENCE OF FIRING TEMPERATURE AND COATING QUANTITY

N. V. Krstajić, M. D. Spasojević, M. J. Šljukić and R. T. Atanasoski

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

We have previously reported that the optimal RuO_2 — TiO_2 coating composition is 40:60% mol. In this work, the determination of the quantity of the rutile phase through diffractograms, the surface properties through cyclic voltammograms, and the electrochemical activity for the chlorine evolution reaction through the potential at a given current density, have shown that the optimal firing temperature is 500°C. In a similar manner, the optimal coating thickness found to be the one formed by 10 g/m² of Ru and Ti.

IV-6. SIMULATION OF POTENTIAL-SWEEP-VOLTAMMOGRAMS FOR DEPOSITION AND DISSOLUTION OF METALS ON FOREIGN SUBSTRATES

A. R. Despić, M. G. Pavlović and M. D. Dražić

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

Potential sweep voltammograms of an inert electrode in a solution of metal ions exhibits a loop at potentials more cathodic than the reversible potential of

the ion discharge reaction, characteristic of increase in surface area due to three-dimensional growth of metal crystals. In this work an attempt is made to interpret quantitatively such a loop using both a stochastic and a deterministic model for the appearance of nuclei and for the subsequent overlap of growing crystals. It was shown that a negligible difference is obtained between the two models and preference is given to the deterministic model for the reasons of simplicity of the mathematical procedure.

IV-7. COMPARATIVE INVESTIGATION OF FORMALDEHYDE OXIDATION AT NOBLE METALS IN AN ALKALINE ELECTROLYTE

M. Avramov-Ivić, A. Tripković and R. Adžić

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

The oxidation of formaldehyde is of interest because this molecule is a potential fuel for fuel cells and because it appears as an intermediary during the oxidation of other organics. The alkaline electrolyte differs from the acid electrolyte by the presence of remarkable oxidation currents in the former. This investigation shows that gold has the greatest activity, which is both of theoretical and practical interest. A comparison of activities of Au, Ag, Ir, Pt, Pd and Rh electrodes does not give the so-called volcano-type curve, which is obtained for the oxidation of other organics. The reasons for this behaviour of formaldehyde and the analysis of activities and peculiarities of aforementioned electrodes will be presented.

IV-8. STABILITY FACTORS OF THE EQUILIBRIA ON THE OXIDE-ELECTROLYTE INTERFACE

L. Mihailović, and S. Veljković

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Modifications of characteristic parameters for the ionic double layers on Al_2O_3 and TiO were observed in dependence of the change of the reversible oxide-electrolyte interface. Changes were caused by the extensive hydration of the surface, as well as the action of complexing and oxidizing species, such as H_2O_2 , I_2/IO_3^- , oxalic acid, etc. Parallel modifications of the dissolution rates were observed, as shown by the measured values of k_r and E_{act} . These values are correlated satisfactorily with the calculated k_r values, which are based upon the adsorption of H^+ ions, assuming it is the decisive process. The corresponding adsorption isotherm is: $a_{\text{H}^+}b=f(\theta)$, with $b \approx \exp(-\Delta G^\circ + A_{\text{elstat}})$. Consequently, the adsorption parameters (and k_r) would be dependent upon the stability constants of all surface species, which simultaneously determine the parameters of the oxide-electrolyte interfaces. Essential modifications of the dissolution kinetics were observed in mixtures of TiO and acids.

IV-9. THE BEHAVIOUR OF THE METAL/SOLID ELECTROLYTE INTERFACE

S. Mentus, M. Šušić and S. Gajinov

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The specificities of the metal/solid electrolyte interface, and their influence on the accuracy of the measurements of electrical, electrochemical and other physico-chemical properties were analysed. A method for differentiating between bulk electrolyte and surface properties by impedance measurements was shown.

IV-10. SORPTION OF ALKALI CATIONS AT THE ZIRCONIUM OXIDE/AQUEOUS ELECTROLYTE INTERFACE

S. Milonjić, Z. Ilić and M. Kopečni

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The sorption of Li^+ , Na^+ and K^+ ions at the zirconium oxide/aqueous electrolyte interface was studied by the potentiometric titration method. The process was studied in the solution concentration range 0.1 to 1.0 mol dm^{-3} and up to $\text{pH}=10$. The ionization constants of the surface hydroxyl groups and of the corresponding complexes were calculated. The point of zero charge of zirconium oxide was found to appear at $\text{pH}=4.0$.

IV-11. ANODIC MATERIALS IN THE ELECTROLYTIC OXIDATION OF CHLORATES

V. Filipović, N. Krstajić, M. Spasojević, R. Atanasoski and B. Nikolić

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

Platinum is widely used as anode material in the process of perchlorate production due to its electrochemical characteristics. During the process platinum is, however, consumed and a replacement of such anode material is considered lately. Hence, the basic electrochemical characteristics of anode materials formed by catalysing of an inert substrate (e. g. titanium) with some oxide structure (lead dioxide or noble metals oxide) were studied.

V. ANALYTICAL CHEMISTRY

V-1. SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF REACTIONS OF BIS-PYRAZOLIN-YLAZO-CHROMOTROPIC ACID WITH COPPER AND NICKEL

V. Vasić, O. Molnar and A. Muk

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The reactions of complex formation of 2,7-bis-(pyrazolin-3(5)-ylazo)-1,8-dioxy-naphthalene-3,6-disulphonic acid with copper and nickel were investigated by spectrophotometry. Three different complexes with copper and two complexes with nickel were observed in the 2—14 pH-interval. The analogy between the spectral characteristics of each complex and the corresponding spectra of reagent's ionic forms was discussed. The stability constants and composition of complexes were determined.

V-2. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BERYLLIUM AND ZIRCONIUM WITH RUTIN

L. B. Pfendt, S. Petrović and A. Dordević

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

New spectrophotometric methods for the determination of beryllium and zirconium with rutin in 50% methanol are described. Both methods are based on 1:1 complex formation between the metal ion and rutin. The molar absorption coefficient for the beryllium-rutin complex in acetate buffer solution [$\text{pH(R)} = 6.4$] at 410 nm was found to be $(1.01 \pm 0.03) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{m}^2$, and Beer's law is obeyed over the concentration range studied up to $0.63 \mu\text{g cm}^{-3}$ of beryllium. The molar absorption coefficient for the zirconium-rutin complex in hydrochloric acid (1.2 kmol m^{-3}) at 420 nm was found to be $(2.01 \pm 0.04) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{m}^2$, and Beer's law is obeyed for zirconium concentrations up to $3.64 \mu\text{g cm}^{-3}$. The selectivity of these methods was investigated, too.

V-3. THIN-LAYER CHROMATOGRAPHIC SEPARATION AND IDENTIFICATION OF SYNTHETIC ORGANIC PIGMENTS IN ARTIST'S PAINTS

M. Ristić-Šolajić, G. Milovanović and T. Janjić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Azo and non-azo synthetic organic pigments most often present in oil and acrylic paints, were investigated. The separation of these pigments was performed using thin-layer chromatography on silica gel. The solutions of pigments in dimethyl sulphoxide, concentrated sulphuric acid or ethanol-sodium hydroxide were separated using the following solvent systems: benzene-cyclohexane-chloroform-50% acetic acid (6:2:1:1) and ethanolamine-dimethyl sulphoxide-benzene (1:3:1). The same procedure was applied for the analysis of oil and acrylic paints and it was confirmed that they contain either single or mixed investigated pigments.

V-4. SEPARATION AND SEMIQUANTITATIVE DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF ZIRCONIUM(IV) AND TITANIUM(IV) BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY ON SILICA GEL H

L. B. Pfindt and V. Ž. Pašajlić

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

A chromatographic method for the separation and simultaneous semiquantitative determination of microamounts of zirconium(IV) and titanium(IV) in the presence of a large number of inorganic ions, by means of thin-layer chromatography on modified silica gel H, is described. The solvent system hydrochloric acid (6 kmol m^{-3}), acetylacetone and sulfuric acid (9 kmol m^{-3}) (60:2:1, v/v/v) was used. The developing time was about 20 minutes. The R_f value of zirconium was 0.6, of titanium 0—0.3 (diffuse tail), while the R_f values of the other investigated ions were about 1.0. Zirconium and titanium were determined by visual comparison of the spots after their detection with alizarin S. The method permits the determination of 1—7 μg of zirconium (IV) and 2—7 μg of titanium(IV) with a relative error below 7.5%.

V-5. TITRATIONS OF SOME NEWLY SYNTHESIZED STEROIDAL BASES IN NON-AQUEOUS MEDIUM

F. F. Gaál, D. A. Miljković, K. M. Gaši and D. Lj. Kuzmić

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Potentiometric and catalytic thermometric titrations of some newly synthesised steroidal bases containing the pyridine nucleus were performed with 0.1 mol dm^{-3} perchloric acid in acetic acid. Amounts of 15.3 — 37.7 mg of various bases were determined with a relative standard deviation of less than 0.89%. The results of separate determinations of the bases obtained by catalytic thermometric and

potentiometric titration were in agreement. By using the data of potentiometric titrations, pK -values of the investigated compounds were estimated and some observed differences were explained on the basis of their isomerism. The obtained results showed that these compounds behave as stronger bases (pK 6.18—7.03) in acetic acid. It was also established that the introduction of one vinyl-group into the α -position of the pyridine nucleus had no essential influence on its basicity, as confirmed by the obtained pK -values. Determination of the isomeric ketones 3 β -acetoxy-17-picolinyldine-5-androsten-16-one in a mixture was performed successfully by potentiometric titration in acetic anhydride only.

V-6. NEW CATALYTIC TITRATIONS FOR THE DETERMINATION OF ORGANIC BASES IN NONAQUEOUS MEDIA

F. F. Gaál and A. S. Topalov

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

New possibilities for the catalytic thermometric determination of the end-point of coulometric titrations of organic bases are examined. The neutralization titrations were performed in a mixture of acetic anhydride, styrene, acetic acid (3:2.5:1). Sodium perchlorate (0.1 mol dm^{-3}) was used as the supporting electrolyte, and the generating electrode was made of platinum. Volumetric titrations were also performed and a standard solution of perchloric acid in acetic acid (0.01 mol dm^{-3}) was used as the titration reagent. The exothermic reaction of styrene polymerization, being catalysed by the first excess of acid, was used for end-point determination. The course of titration was followed thermometrically and photometrically with continuous registration of the titration curves. The amounts of 0.9—1.8 mg of different bases were determined with a maximal standard deviation below 1.1%. The achieved results are in agreement with those obtained by comparison methods.

V-7. AN INVESTIGATION OF SOME INTERACTIONS BETWEEN SULPHATE AND MIXTURES OF ALKALINE-EARTH METALS BY TITRATION METHODS BASED ON EMISSION AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

D. Đ. Stojanović, S. D. Nikolić and V. J. Vajgand

Institute for the Application of Nuclear Energy in Agriculture, Veterinary Medicine and Forestry, Zemun, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Titration methods described in our previous papers were used in this investigation of reactions taking place during the evaporation of droplets of solution in an hydrogen-air flame. The principle of these methods is that they are based on the formation of thermostable compounds between a given metal M and anions of an inhibitor X ($M + X \rightarrow MX$). During the evaporation of the droplets of solution, regardless of whether M is being titrated with X , or vice versa, changes in the emission or atomic absorption of the metal M are automatically recorded. Thus, curves of characteristic shape are obtained, with specific molar ratios M/X at

the characteristic points. Conclusions on the interactions between M and X can be drawn on the basis of these ratios. Results obtained during the titration of mixtures of Ca + Ba and Ca + Sr by sulphate solution are presented. During titration changes in the emission of the CaO band at 622 nm and the CaOH band at 554 nm, as well as changes in Ca absorption at 422 nm were registered on the recorder. On the basis of the molar ratio M/X conclusions are drawn about the sequence of the reactions and some quantitative changes occurring during the evaporation of solution drops.

V-8. KINETIC DETERMINATION OF MICRO QUANTITIES OF $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ IONS IN SOLUTIONS

R. Igov, G. Miletić, T. Pecov and S. Rašić

Faculty of Philosophy, Niš University, Niš, and Electronic Industry, Niš

The inhibitory effect of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions on the oxidation of potassium iodide with hydrogen peroxide, catalysed by WO_4^{2-} ions in solution, was used for $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ion determination in micro quantities. The optimal reaction conditions were determined and by using the photometric method for determination of the reaction rate, quantities of the ion ranging from 1.2×10^{-7} to 1.2×10^{-6} g/cm³ of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions could be determined. The relative error was 1 to 12%. For the kinetic data work up, the differential variant of the tangent method was used. Kinetic equations for both the catalytic and inhibitory reactions were derived. The selectivity of the proposed method was tested and it turned out that a great number of the tested ions did not interfere with the $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ion determination.

V-9. POLAROGRAPHIC EXAMINATION OF THE BROMINATION PRODUCTS OF CIS AND TRANS ISOMERS

I. Spirevska and V. Rekalic

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

The influence of pH and bromine solution concentration on the bromination of maleic and fumaric acids in the buffer: phosphoric acid - phosphate was examined. The product of maleic acid bromination with a pH above 5 gives one polarographic wave ($E_{1/2} = 1.05$ V), while below this value two waves are obtained ($E_{1/2} = 0.35-0.45$ and $0.70-0.85$ V). A similar occurrence also happens with fumaric acid, although some differences in the wave heights were observed. By comparing the wave of synthetically prepared dibromosuccinic acid and the bromination products of maleic and fumaric acids, a difference is shown regarding the half-wave potential of the first wave and the height of the second wave. We have attempted to explain these phenomena and to ascertain the possibility of applying the reaction in the determination of *cis* and *trans* isomers.

V-10. THE APPLICATION OF A SULPHIDIZED COPPER WIRE ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DIRECT POTENTIOMETRIC MEASUREMENTS

B. Vučurović, M. S. Jovanović, Đ. Milić and **M. Mitrović**

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Ion-selective electrodes have found remarkable practical applications in solving various analytical problems during the last years; the copper selective electrode being among the most thoroughly investigated ones. Among different sensors used, is also the sulphidized copper wire intended for micro determinations. The investigations described here concern the preparation and application of a sulphidized copper wire selective electrode. The membrane is being developed by means of H_2S only on the cross section plane of the wire, 50—1150 μm in diameter. Such an electrode maintains the Nernstian slope down to the concentration of 10^{-5} mol/dm³ showing also certain advantages in the manufacturing procedure.

V-11. APPLICATION OF THE INTERFEROMETRIC METHOD FOR INVESTIGATION OF THE SORPTION MECHANISM OF SOME MONO- VALENT IONS ON STRONGLY ACID CATION EXCHANGERS

R. Miloševska, M. Kalpakdjijan and T. Todorovski

Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje

The kinetics and mechanisms of ion exchange of some monovalent ions on strongly acid cation exchangers were investigated: Amberlite IR — 120, Wofatit KPS and Levatit C 1080. The ion exchange was observed at steady state conditions, in a solution of limited volume. Interferometry was used as the instrumental method. Varying the temperature, the ion exchange rate was followed by a modified apparatus. The measurements were carried out in a temperature range from 20 to 35°C.

V-12. TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS WITH DIPROTIC ACIDS

T. J. Janjić, E. B. Milosavljević and **M. K. Srdanović**

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Two-phase buffer systems with diprotic acids were investigated. The equations that enable the evaluation of buffer curves, $\beta = f(pH)$, for two-phase buffers of this type were derived. These equations are experimentally verified for several two-phase buffer systems containing different types of diprotic acids.

V-13. TWO-PHASE BUFFER SYSTEMS IN WHICH ION-PAIR EXTRACTION OCCURS

T. J. Janjić, **E. B. Milosavljević** and W. Nanayakkara

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

Two-phase buffer systems in which ion-pair extraction occurs were investigated. The equations which enable the evaluation of buffer curves, $\beta=f(\text{pH})$, for two-phase buffers of this type are derived. These equations are experimentally verified for several two-component two-phase buffers containing acid-base pairs of one molecular (HA) and one cationic acid (HB^+) and in which ion-pairs of the $\text{HB}^+ \text{A}^-$ type are extracted. All of the investigated two-component two-phase buffers in which ion-pair extraction occurs are applicable in significantly wider pH interval(s) than either the classical (monophase) two-component buffers or the other two-component two-phase buffer systems. Finally, it is established that the dilution effect in the investigated buffers is significantly lower than in the two-phase buffers in which ion-pair extraction does not occur.

VI. BIOCHEMISTRY

VI-1. THE STABILITY OF RECONSTITUTED LYOPHILIZED HEMOGLOBIN STANDARDS

P. Jović and N. Majkić-Singh

Medical Military Academy, Central Clinical Laboratory, Belgrade and Faculty of Pharmacy, Belgrade University, Belgrade

A lyophilized hemoglobin standard from stroma-free hemolysates by the procedure of Bonderman *et al.* [Clin. Chem., 66 (1980) 305—308] was prepared. To investigate the reconstituted stability of the standard, the lyophilized material was dissolved in distilled water, 154 mmol/l sodium chloride and 50 mmol/l Tris buffer, pH 7.4, by adding 5 mmol/l EDTA. These reconstituted standards were stored at 4°C. The stability of the reconstituted standards were followed by determining the total, oxy- and methemoglobin from day to day. The level of the auto-oxidation of oxyhemoglobin to methemoglobin was recorded based on the changes of their absorption spectra in the 400—700 nm region. It was found that the hemoglobin standard gave reproducible values for at least five days after reconstitution with distilled water. The coefficients of variation for total and oxy-Hb were respectively 0.9% and 1%. After a five-day period a significant decrease of the oxy-Hb concentration and a change of the pH value from 6.9 to 5.3 were observed. After reconstitution of the lyophilized standard with 154 mmol/l sodium chloride, high day-to-day precision during fifteen days ($CV = 0.8\%$ for total Hb and 1.1% for oxy-Hb) was obtained. The best stability was obtained after the reconstitution of the lyophilized hemoglobin standard with 50 mmol/l Tris buffer, pH 7.4, by adding 5 mmol/l EDTA. The content of the reconstituted standard was not changed for at least thirty days ($CV = 0.9\%$ for total Hb and 1.2% for oxy-Hb).

VI-2. ION TRANSPORT THROUGH THE MEMBRANE IN THE PRESENCE OF BIOLOGICAL COMPONENTS

S. Stanković, and S. Veljković

Institute for the Application of Nuclear Energy in Agriculture, Veterinary Medicine and Forestry, Zemun, and Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The transport of typical mixtures of physiologically significant ions and biomaterial through a cellulose membrane was examined. The kinetic and thermo-

dynamic parameters of transport (diffusion coefficient, flux, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$), as well as the membrane potential are considerably changed regarding standard data for simple ions. It was established that the reduced rate of transport partly depends not only on the geometrical parameters of the complexes (Cs-BSA, Sr-alginate, etc) and the membrane pores, but on the structural orientation and polarization of the active groups on the membrane (OH^- , COOH^-) as well.

VI-3. INFLUENCE OF ADRENERGIC SUBSTANCES ON THE POTASSIUM TRANSPORT IN PIGEON ERYTHROCYTES

D. Peričin, S. Trivić and V. Leskovac

Faculty of Technology and Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad

Avian erythrocyte membranes possess adrenergic receptors, thus providing a suitable model for the study of plasma membrane receptors. The influence of adrenergic substances (α - and β -agonists and antagonists) upon red cell potassium transport has been investigated. The potassium transport was measured discontinuously by atomic absorption spectrophotometry and continuously by an ion-selective electrode. The net potassium transport across the cell membrane is regulated by β -adrenergic receptors. The receptor-effect upon K^+ transport is mediated by cAMP, and possibly by cAMP-dependent endogenous phosphorylation of cell membrane proteins.

VI-4. GAMMA RADIOLYSIS OF TRYPTOPHAN

S. V. Jovanović and Lj. Josimović

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The radiolysis of deaerated aqueous tryptophan solutions was investigated. The loss of tryptophan was measured in solutions of various tryptophan concentrations. The decomposition yields increased with the decrease of tryptophan concentration in deaerated solutions. In the presence of N_2O when practically all the hydrated electrons are converted into OH radicals, the decomposition yield did not depend on the concentration of tryptophan, and was higher than in deaerated solutions. This indicates that in deaerated solutions tryptophan is mainly decomposed in the reaction with OH radicals. Stable radiolysis products are unstable compounds and could be tryptophan dimers. On the basis of the results obtained, a mechanism of the radiolysis of deaerated aqueous tryptophan solutions is proposed.

VI-5. FREE-WILSON ANALYSIS OF BIOLOGICAL ACTIVITIES OF BIS-QUATERNARY CYCLOHEXYL AND PHENYL DERIVATIVES OF PYRIDINE-2-AND PYRIDINE-4-ALDOXIME

V. Deljac, D. Maysinger, M. Maksimović, Lj. Radović and Z. Binenfeld

Faculty of Science and Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Zagreb University, Zagreb, and Military Technical Institute, Belgrade

The mathematical Free-Wilson model was applied in quantitative structure-activity relationship studies of twenty-eight bis-pyridinium oximes. The calculated data for inhibitory power (I_{50}) on human erythrocyte acetylcholinesterase (AChE) and purified bovine AChE, protection (p. i.) of purified bovine AChE against soman inhibition and reactivation of human erythrocyte AChE inhibited by para-oxon, sarin and VX were found to be in good agreement with experimentally obtained data.

VI-6. A CONTRIBUTION TO THE UTILIZATION OF AGRICULTURAL PRODUCTION WASTES

Ž. Živanov and M. Kukučka

Faculty of Science, Novi Sad University, Novi Sad, and Hydrometeorological Institute of SAP Vojvodina, Sremska Kamenica

Wastes remaining after the automatic picking of corn, wheat and sunflower were investigated. Physical properties and chemical contents of the samples were determined. After pyrolysis and acidic hydrolysis the quantities of solid, liquid and gaseous products, as well as the chemical structure were determined. The solid residues, a carbonized mass, were used for the preparation of activated carbon.

VII. CHEMICAL ENGINEERING

VII-1. NITROTOULENE REMOVAL FROM WASTE WATERS

S. Pribićević, J. Odavić-Josić, and S. Putnik

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

Waste waters from the process of toluene nitration contain considerable amounts of nitro aromates. Taking into account general experiences and experiments, a new technology of two-stage purification was developed. In the first stage recuperation of nitro aromates was carried out by crystallization in a fluidized bed of crystals. However, in the second one nitro aromates were removed by absorption on activated carbon which circulates between an absorber and a chamber for thermal reactivation of carbon in the fluidized bed. This technology was evaluated in collaboration with LURGI.

VII-2. PURIFICATION OF WASTE WATERS IN THE COURSE OF TOLUENE DIISOCYANATES PRODUCTION

S. Pribićević, S. Putnik, J. Odavić-Josić, B. Baćanov and R. Šećerov-Sokolović

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

The process of the production of toluene diisocyanates includes the flow of about ten streams, which contain waste matters of different compositions such as nitroromates, aromatic amines, aromatic chlorides, NaOH, Na₂SO₄, NaNO₃, (NO₂, HNO₃, HSO₄, etc.). A procedure for waste matter treatment giving a degree of purification which can be defined as „applicable for biological treatment“, also including the production of a number of products such as: Na₂SO₄, DNT, NaOH, etc, was developed. A cost analysis has given economically positive results for the used equipment.

VII-3. REMOVING ACROLEIN FROM INDUSTRIAL GASES

Z. Jovanović, G. Jovanović and G. Vunjak-Novaković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

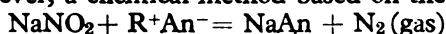
Basic engineering aspects of industrial gas cleaning, especially regarding the problem of the generation and removal of acrolein are presented. We also discuss some specific criteria regarding this problem and suggest a particular solution from the chemical and technological aspects of system design for the removal of acrolein. Special attention is given to the design of the scrubber, the central unit of the system, especially in the situation when phase equilibrium and kinetic data are not available.

VII-4. PURIFICATION OF WASTE WATERS CONTAINING CONSIDERABLE AMOUNTS OF NITRITES

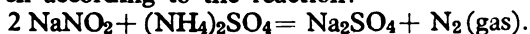
S. Pribićević, B. Baćanov, **Z. Unger**, R. Šećerov-Sokolović and S. Putnik

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad, and Sodaso Institute, Tuzla

The absorption of nitrogenous gases originating from fertilizer plants, nitration of nitro-compounds, etc., produces solutions containing considerable amounts of NaNO_2 with NaNO_3 and Na_2SO_4 . The biological separation of NO_2^- appears to be expensive. However, a chemical method based on the reaction



was developed. In this case R may be: ammonia, urea, etc. Evaluation of this procedure was given according to the reaction:



$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ was separated by cooling from the solution of Na_2SO_4 and NaNO_3 . In order to obtain Na_2SO_4 , evaporation was applied.

VII-5. THE DISTRIBUTION OF NORMAL ALKANES IN SAVA RIVER WATER, SUSPENDED MATERIAL AND MUD

J. Čučković and P. A. Pfendt

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

The samples were taken downstream of the isle Ada Medica, near the Ranney wells region. After processing the samples the hydrocarbon fractions which contained normal alkanes were isolated. By IR spectroscopy and GC analysis the following homologous series of *n*-alkanes were identified: $\text{C}_{16} - \text{C}_{34}$ (water), $\text{C}_{17} - \text{C}_{36}$ (suspended material) and $\text{C}_{16} - \text{C}_{35}$ (river mud). Low CPI values (1.00—1.25) and other indications show that in this region an anthropogenic influence already

exists. The distribution of the identified alkanes in the investigated system of components (water — susp. material — mud) indicates a dynamic interaction. Knowledge of the state of pollution in the Ranney well region is important keeping in mind the possibilities of migration of the alkanes as well as their transformations.

VII-6. FLUIDIZED BED INCINERATION OF LIQUID WASTES

V. Pavasović, M. S. Stefanović, R. Stevanović and D. Dakić

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

Disposal of different types of chemical liquid wastes by incineration in fluidized bed combustion systems was studied. It was found that a very wide range of liquid waste materials can be burned in fluidized bed combustion units efficiently, with minimal pollution. This communication presents a strategy and procedure for a fluidized bed combustion design. In order to develop a method for heating up the fluidized bed from ambient temperature, pilot-scale tests were performed. It was found possible to heat up the fluidized from the temperature of 10—20°C by direct in-bed combustion of a variety of liquid fuels.

VII-7. BIOMASS COMBUSTION EFFICIENCY IN A FLUIDIZED BED

S. Oka, B. Arsić, D. Dakić, Lj. Jovanović and M. Urošević

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, and „Cer“, Čačak

Fluidized bed combustion has many advantages in comparison to the conventional ways of combustion. It makes possible the use of various kinds of fuels and, up to now, rarely used fuels in the same combustor. The results of investigating the combustion efficiency of the biomass (pellets of pressed straw and corn cobs) in a small experimental fluidized bed combustor, are given.

VII-8. DRYING OF SAND IN A FLUIDIZED BED

V. Pavasović, M. S. Stefanović and D. Dakić

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The experimental results of drying silica sand in laboratory scale equipment are presented. Silica sand was dried in a fluidized bed by a mixture of air and hot flue gas which had been obtained in a fluidized combustion system by coal burning. A fluidized bed dryer and combustor were designed as a single multi-stage unit. Energy and mass balance relations were used for the analyses of the efficiencies of drying and coal combustion processes.

VII-9. MAGNETICALLY STABILIZED FLUIDIZED BEDS

P. Jovanić and G. Jovanović

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

A magnetically stabilized fluidized bed is a new gas-solid contacting device which offers wide opportunities for improving separation, filtration and reaction processes. This new contacting method utilizes a magnetic field for magnetizing fluid-bed solids which in effect achieves bed stabilization, the suppression of bubble formation and the reduction of fluid turbulence. Also, a particulate regime of fluidization can be achieved in a wider range of fluidization velocities. A magnetically stabilized bed combines the desirable features of an ordinary fluidized bed and a fixed bed while avoiding the shortcomings of both. In this work we describe some specific applications and provide basic equations which show the high potential efficiency of this type of fluidized bed.

VII-10. KELEX 100 EXTRACTION OF COPPER IN A LIQUID-LIQUID SYSTEM

F. Poposka, D. Tonić, B. Atanasova and A. Grizo

Faculty of Technology, Skopje University, Skopje

The process of copper extraction from acidic sulfate solutions by means of the extragent Kelex 100 with the solvent SOLVESSO 150 as a function of pH and the initial copper concentration in the aqueous phase, extragent concentration, temperature and phase mixing mode, was investigated. The way of carrying out the experiment enabled the following of the equilibrium conditions and the process kinetics. It is shown that the acidity of the medium in the pH range of 2.0 to 4.0 does not have any influence on the final equilibrium state, but that it does influence the way and rate of equilibrium establishment. In a similar way the influence of temperature manifests itself in the investigated range 20—50°C. The quantity of extracted copper in the organic phase decreases with decreased initial concentrations of the same in aqueous solution, or with an increase in the extragent concentration. The influence of the way of phase mixing upon mass transfer and in general the process kinetics of the investigated system is shown to be significant. The values of the distribution coefficient (K_D) were calculated and the chemical reaction rate constants make it possible to establish the chemism and mechanism of the extraction process.

VII-11. BORIC ACID EXTRACTION BY MEANS OF 2-ETHYL HEXANOL IN A LIQUID-LIQUID SYSTEM

A. Grizo, N. Stamatova and H. Stamboliev

Faculty of Technology and Faculty of Chemistry, Skopje University, Skopje

The extraction of boric acid by 2-ethyl hexanol as a function of boric acid concentration in solution and the medium acidity was investigated. It was found

that the distribution coefficient (K_D) increases with an increase in acidity for sulfuric acid concentrations of 0.5 to 5.0 mol/dm³, while for the pH values of 1.0 to 6.0 it shows a constant value. The equilibrium in the investigated two-phase system is established in 5–10 min., depending on the boric acid concentration and acidity of the aqueous medium. The extraction rate was investigated as a function of the mixing intensity, temperature and concentration of boric acid. By increasing the number of rpm's of the stirrer from 100–450 rpm the extraction rate increases, while it is not very dependent on the temperature in the investigated interval of 20–50°C. Such a dependence implies a diffusive character of the process. The reaction order was determined on the basis of the slopes of the dependences $\log dc/dt = f(\log C)$ for the following boric acid concentrations: 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20 mol/dm³, with a constant excess of 2-ethyl hexanol. On the basis of such an obtained reaction order the extraction rate constant was found.

VII-12. VIBRATIONAL MIXING IN TWO-PHASE SYSTEMS

M. Mitrović and D. Skala

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The characteristics of vibrational mixing in solid-liquid and liquid-gas systems, in vessels and columns, were considered. Heat and mass transfer between a thin flat disc, oscillating perpendicularly to its surface, and a fluid in a cylindrical vessel, and the dispersion and flow of liquid and gas phases in a Karr column with perforated oscillating discs were experimentally investigated. The amplitudes and frequencies of the oscillations, disc diameters in the vessel and the distance between discs in the Karr column were varied. It was shown that vibrational mixing has advantages compared to mechanical mixing.

VII-13. A MATHEMATICAL MODEL FOR THE PREDICTION OF GAS HOLD-UP IN A VIBRATING PLATE COLUMN

D. Skala, O. Panić and J. Mičić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University Belgrade

A simple mathematical model was derived which made it possible to explain the functional dependence between gas hold-up and the bubble diameter and bubble terminal velocity in a reciprocating plate column. The model is expressed by an equation in which a relationship exists between the gas hold-up and superficial gas and liquid velocities. Experimental investigations of the gas hold-up were made in order to confirm the mathematical model and they included the application of three different determination methods at variable liquid and gas flow rates, vibration intensity and height between perforated plates mounted on a central rod of the vibration stirrer.

VII-14. THE STUDY OF WATER MASS TRANSFER DURING OSMOTIC FRUIT DEHYDRATION IN A VIBRATING PLATE COLUMN

V. Pavasović, R. Stevanović and M. Milak

Faculty of Mechanical Engineering, Belgrade University, Belgrade, and Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Belgrade

The osmotic dehydration process of apples was performed in a specially designed vibrating plate column where the countercurrent flow of concentrated sugar syrup and apple pieces was realized. It was found that the osmotic dehydration kinetics was independent of the sugar syrup flow rate and the plate vibration frequency in the investigated range. From the change of water content and from the volume and surface change of apple pieces with time, the overall water mass transfer coefficient was calculated. It was found that it decreases with time and depends on lower oscillation frequencies ($f < 1$ Hz).

VII-15. GASIFICATION OF COAL IN MOLTEN SALTS

M. Šušić, S. Mentus, N. Petranović and Ž. Bogdanov

Faculty of Science, Belgrade University, Belgrade

The coal gasification process in molten alkali carbonates was examined on a laboratory scale. A chemically and thermally resistant apparatus was designed, which allowed a continuous addition of the reactants, coal, oxygen and water vapour into the reaction vessel with the alkali carbonate melt at 1000°C. The gaseous reaction products were analysed by gas chromatography. It was shown that the reaction products contained mostly H_2 and CO , some CH_4 , CO_2 and unreacted O_2 . The presence of sulphur was not a problem since it was converted into nonvolatile alkali sulphide.

VII-16. HEAT RECUPERATION IN THE COURSE OF VACUUM COOLING

S. Pribičević, M. Suljkanović and Z. Unger

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad, Faculty of Technology, Tuzla University, Tuzla, and Sodaso Institute, Tuzla

In the course of vacuum cooling considerable amounts of steam are consumed in steam ejectors. After condensation the obtained water is of low temperature, which is practically useless. Investigations were directed to the construction of a cooling station with heat recuperation, by means of a thermal pump. The total energy consumption decreases by 50% and it appears as hot water, offering different applications. This suggestion originates from a common project of the Faculty of Technology and the LURGI company.

VII-17. PRODUCTION OF Na_2SO_4 BY THERMOCOMPRESSION

S. Pribićević, Z. Unger, M. Suljkanović and L. Đakonović

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad, Sodaso Institute, Tuzla, Faculty of Technology, Tuzla University, Tuzla, and Bajo Sekulić Saltworks, Ulcinj

Crystallization of Na_2SO_4 from mirabilite is connected with a considerable energy consumption, which is mostly used for mirabilite melting. For this reason it is difficult to organize the corresponding energetic scheme. This is usually done by evaporating in a 1 to 3 stage station separating the steam from the last evaporator for mirabilite melting. Present investigations offer a way of producing Na_2SO_4 with the use of thermocompression decreasing thus the energy consumption by 50 per cent.

VII-18. HYDROGEN UTILIZATION IN AMMONIA PRODUCTION

G. Heraković, B. Aradan and M. Stefanović

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

The ammonia plant operation of a 635 t/day capacity, as a whole, as well as the influence of individual process phase operation efficiencies on the total plant efficiency, using the material balance and hydrogen utilization degree, are considered.

VII-19. TEMPERATURE CHARACTERISTICS OF INDUSTRIAL ADIABATIC CATALYTIC REACTORS

M. Stefanović

Chemical Industry „Pančevo“, Pančevo

A consideration is made of temperatures of catalytic reactors in the production of ammonia for catalytic beds whose lives varied from one to eight years. Temperature profiles of the following process units were studied: of a three-bed HTS convertor, of a single-bed parallel convertor, of a LST convertor and methanation convertor, and of a three-bed and tubular reactor for ammonia synthesis.

VII-20. KINETIC INVESTIGATIONS OF THE HYDROGENATION PROCESS OF ALKYLAROMATIC OILS

D. Skala and J. Jovanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The kinetics of the hydrogenation process of different types and compositions of aromatic oils in the liquid phase were investigated in a laboratory auto-

clave. The obtained results were used for predicting the reaction rate and reaction time in a pilot plant. The expected higher reaction rate in the pilot plant was confirmed only in the case when the mass transfer of hydrogen is the controlling step. The power consumption per liquid volume was used for the comparison of the properties of different types of reactors (autoclave-laboratory and loop reactor - pilot plant). The explanation for a much higher reaction rate in the pilot plant is a larger gas-liquid interfacial area achieved with less power consumption. On the other hand, when the chemical reaction on the catalyst surface was the controlling step, the reaction times were the same in both types of reactors.

VII-21. INVESTIGATIONS OF THE KINETICS OF THE SODIUM SULPHITE OXIDATION PROCESS UNDER NONISOTHERMAL CONDITIONS

D. Skala, M. Zdujić, M. Sokić and J. Mičić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The sulphite oxidation method has been applied many times as a chemical method for the determination of the interfacial area in a laboratory or industrial apparatus. All investigators started in the beginning with the assumption that no significant temperature and pH changes occur during the reaction. They used different types of heat exchangers (coil or jacket type) for establishing isothermal conditions, and also adding a base for achieving constant pH during the reaction. In this work we analysed the kinetics of this reaction, catalysed by Co^{2+} ions in a laboratory double stirred reactor with a known interfacial area with the aim of applying the thermal method for:

- the determination of the kinetics of gas-liquid reactions
- the determination of the gas-liquid interfacial area in a large column measuring pH and temperature during the reaction

The results of these investigations served for making a correlation between the calculated reaction rate (from the data available in literature) and the experimentally determined one. At the same time, the thermal method makes it possible to determine the right values of the interfacial area along the column.

VII-22. COMPARISON OF EQUILIBRIUM STAGES WITH TRANSFER UNITS IN A PACKED DISTILLATION COLUMN

J. Savković-Stevanović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Two approaches for determining the efficiency of mass transfer in packed distillation columns were compared by HETP (height equivalent to a theoretical plate or stage) and HTU (height of a transfer unit). The investigation was performed with ideal and non-ideal systems in a pilot plant and two laboratory packed columns. The correlations between the number of equilibrium stages and the number of transfer units were examined for different characteristic systems. The computed results were compared to experimental ones.

VII-23. THE INFLUENCE OF VEGETATION ON MASS TRANSFER UPON ELEMENTS OF THE URBAN ENVIRONMENT, THE GROUND AND STRUCTURE FRONTAL WALL. A MODEL STUDY BY THE ADSORPTION METHOD

O. M. Stojanović and S. Končar-Đurđević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

By using the adsorption method, mass transfer on physical models of the ground and a frontal wall of a structure in the presence of bushes and separate trees, was studied. The study was done under laminar and turbulent regimes of flow using a homogeneously coloured fluid, with a coloured jet, as the pollutant model. The space disposition (a tree, bush) was changed and complex chromatograms of the ground and the frontal wall of the structure were obtained. The most convenient disposition of vegetation was shown regarding mass transfer („pollutant“) on the surfaces of the ground and frontal wall of the structure.

VII-24. EXPLANATION OF PHENOMENA RESULTING FROM BOUNDARY LAYER SEPARATION BY THE ADSORPTION METHOD

S. Končar-Đurđević, M. Glišić and A. Tucović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and „Energoprojekt“, Belgrade

Starting from cylinder and cone surface chromatograms, obtained experimentally during the separation of boundary layers, by the adsorption method, some new elements were noticed and interpreted. By applying a coloured jet, new knowledge about boundary layers was supplied, which enables a more complete comprehension of flows in the boundary layer in the zone of separation.

VII-25. INFLUENCE OF GEOMETRIC FACTORS ON THE HYDRODYNAMICS AND THERMAL CHARACTERISTICS OF SHELL-AND-TUBE HEAT EXCHANGERS

V. Valent, A. Tasić and B. Đorđević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of baffle spacing and baffle cut on the shell-side heat transfer coefficient and the pressure drop of the fluid in a shell-and-tube heat exchanger was studied. The computation of all quantities, which has been performed for a full-scale exchanger, demonstrated a great influence of the baffle cut and spacing on the hydrodynamic and thermal characteristics of the exchanger.

VII-26. INFLUENCE OF SEALING STRIPS ON THE HYDRODYNAMIC AND THERMAL CHARACTERISTICS OF SHELL-AND-TUBE HEAT EXCHANGERS

A. Tasić, M. Mihajlović, B. Đorđević and V. Valent

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade and Junior Technical College, Belgrade

The influence of the number of sealing strips on the pressure drop and heat transfer coefficient in shell-and-tube heat exchangers was investigated. Evaluations were performed for liquids flowing on the shell-side. The obtained results indicate a great influence of the sealing strips on the hydraulic and thermal conditions.

VII-27. TUBESHEET LAYOUT OPTIMIZATION FOR SHELL-AND-TUBE HEAT EXCHANGERS

D. Grozdanić, M. Mihajlović, M. Filipović and A. Tasić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade, and Junior Technical College, Belgrade

A Fortran IV subroutine was developed which aids in establishing the tube count when the shell diameter, outer tube limit, number of tube passes, outside tube diameter as well as tube pitch and arrangement are known. The program provides an optimal choice of layout. The computation was based on balancing the requirements of maximizing the number of tubes in the shell and equalizing the number of tubes between the passes. The obtained results are in excellent agreement with the existing international standards.

VII-28. DESIGN PARAMETERS FOR THE DETERMINATION OF A GAS DISTRIBUTION NETWORK

Lj. Petrašinović, M. Đurić and M. Novaković

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

A mathematical model, based on thermodynamic and fluid mechanic relations, for gas distribution network design, was developed. Gas thermodynamic data were related by the Soave modification of the RK equation. The model determines the optimal diameters of each branch of the gas distributing network, based on minimum investment for the given design requirements, such as network configuration, rates, etc. The model, also, predicts the temperature and pressure profile along the existing pipeduct. The comparison of the computed pressure and temperature values with the measured ones shows a good agreement.

VII-29. SIMULATION OF COMPLEX COLUMN SYSTEMS FOR MULTI-COMPONENT SEPARATION

G. Ćirić-Matijević, R. Paunović and A. Tolić

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad, and Technical Faculty, Belgrade University, Bor

A computer program for simulation of interlinked multistage columns for multicomponent separation is presented. The Ishii-Otto method of solving energy and mass balances was applied, together with the thermodynamic model of phase equilibria based on the SRK equation of state. The flexible organization of input data and information processing enables a wide range of practical problems to be solved. The program was successfully tested over a variety of system configurations.

VII-30. DISTILLATION MODELING FOR AN ESTERIFICATION REACTION

J. Savković-Stevanović and A. Slavejkov

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The algorithm and computer program for the simulation of a distillation column in which an esterification reaction occurs, were developed. The formulation of a mathematical model of a distillation column was performed, taking into account the reaction terms in the equations of material and enthalpy balances for each stage. Quaternary vapour-liquid equilibria at each stage were modeled according to Suzuki, Komatsu and Hirata. The temperature and composition profiles as well as the vapour and liquid flow rates were computed for different column specifications and operating conditions. The obtained results were compared to the results of other authors.

VII-31. A MATHEMATICAL MODEL OF A DESORPTION COLUMN FOR THE DESORPTION OF NH_3 FROM THE $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ SYSTEM

M. Suljkanović and M. Radić

Faculty of Technology, Tuzla University, Tuzla

In a design of a desorption process of $\text{NaCl-NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ system in a plate column using steam, most of the assumptions made in other cases can not be applied. The mathematical model of a desorption column for this system includes the following features: nonlinearity of the operating lines, variable flow-rates of gas and liquid phases along the height of the column, nonlinearity of the equations of the phase equilibrium, concentration profiles along the height of the column in the presence of liquid entrainment in the output gas stream.

VII-32. ESTIMATION OF THE VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM CONSTANT BY THE 'UNIFAC' GROUP CONTRIBUTION METHOD

Lj. Petrašinović-Stojkanović

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

The UNIFAC group contribution method is used for the calculation of the activity coefficient and the vapour-liquid equilibrium constant. For calculating the activity coefficients the UNIQUAC method is used, having formed the matrix of the UNIQUAC parameters on the basis of the UNIFAC model. A computer program is formed for the calculation of the K-values, which can be used in a multi-component separation process simulation.

VII-33. APPLICABILITY OF A CUBIC EQUATION OF STATE FOR CORRELATING VAPOR PRESSURES AND ENTHALPIES OF PURE SUBSTANCES IN THE LOW TEMPERATURE REGION

R. Paunović, A. Mihajlov and S. Đ. Jovanović

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

In order to investigate the performances of the Redlich-Kwong equation of state with temperature — dependent a and b parameters in low temperature regions, the Gibbs-Helmholtz equation along with the appropriate relation for the fugacity coefficient was analysed. The unreliability of the vapor pressure and residual enthalpy predictions at low temperatures may be ascribed to the high sensitivity of the liquid fugacity to the variations of the energetic parameter a/b . This conclusion was supported by numerous numerical tests of various temperature functions for the parameters a and b for experimental data. As a recommendation, a weight method for correlating the parameter a/b , or $\Omega_{ab} = \Omega_a/\Omega_b$ with temperature should be applied with increasing weights for low temperature points.

VII-34. NUMERICAL PROBLEMS OF MULTICOMPONENT V. L. E CALCULATIONS IN THE VICINITY OF THE CRITICAL POINT

R. Paunović, S. Đ. Jovanović and A. Mihajlov

Faculty of Technology, Novi Sad University, Novi Sad

The convergence of VLE calculations in the vicinity of the multicomponent system critical point is discussed. The objective function characteristics and the occurrence of the trivial solutions $x_i = y_i$, $i = 1, n$, are analysed. A number of illustrative problems are presented.

VII-35. VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIA OF TERNARY ASSOCIATED SYSTEMS WITH THE ASSOCIATION OF ONE COMPONENT IN BOTH PHASES

J. Savković-Stevanović, A. Tasić and B. Đorđević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

An algorithm for the reduction of vapour-liquid equilibrium data of ternary associated systems with the association of one component in both phases was developed and verified. The association constants for some characteristic ternary as well as the corresponding binary systems were computed and the composition dependence of the activity coefficients was determined. From the obtained results the parameters in well known thermodynamic models that relate the activity coefficients and mixture compositions were determined. Values of the activity coefficients of ternary associated systems were compared to those predicted by the parameters of thermodynamic models determined from binary associated systems

VII-36. ENTHALPY-CONCENTRATION DIAGRAM FOR THE REACTING SYSTEM $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-NH}_3$

D. Radovanović, R. Ninković and D. Planojević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

An enthalpy-concentration diagram for the reacting system $(3\text{H}_2 + \text{N}_2)\text{-NH}_3$ at constant pressure of 31 MPa and the temperature range 0° to 700°C is presented. The fugacity coefficients of the pure components, for determining the equilibrium composition, were calculated by mean values of the second virial coefficients, obtained by the Altunin-Vukalovich method. The used method of construction takes into account the enthalpy of mixing in the gas phase, which is significant under the considered conditions. The diagram is useful for material and heat balances in the synthesis of ammonia.

VII-37. AN ENTHALPIC DIAGRAM FOR THE REACTING SYSTEM $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_3$ IN THE PRESENCE OF N_2

D. Radovanović, R. Ninković and Č. Djaković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

An enthalpic diagram for the reacting system $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_3\text{-N}_2$ is presented. In order to calculate the enthalpies of the reactants and product, and the equilibrium composition, molar heat capacities were used, giving the best agreement (according to literature data) with experimental values for the adiabatic conversion of SO_2 to SO_3 . A diagram was constructed for the pressure 101.325 kPa and temperature range 25° to 600°C . It can be used for controlling the conversion of SO_2 in the production of sulphuric acid, and for appropriate material and heat balance.

VIII. METALLURGY

VIII-1. THE INFLUENCE OF THE COOLING RATE ON THE AS-CAST MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS OF AN AlMn 1 ALLOY

B. Jordović, D. Mihajlović and A. Mihajlović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

By rapid cooling of a liquid alloy the following effects on the as-cast microstructure could be achieved: a) change of morphology i. e. change of shape, size and distribution of the second phases, dendrite and cell size and grain size; b) retention of supersaturated metastable phases, change of the amount of second phases and formation of new phases. The determination of the quantitative dependence of the cooling rate during solidification and the change of the above mentioned parameters for an alloy of a given composition is important in order to achieve an optimal as-cast structure for successful thermal and thermomechanical treatment. In this paper the influence of the cooling rate on the microstructure of an AlMn 1 alloy with the composition: 0.88% Mn, 0.27% Fe and 0.21% Si is investigated. The specimens, 40 × 50 mm, with a thickness of 10, 5 and 2 mm were cast in a massive copper mould. Cooling rates from 30 to 780°/s were achieved. It was determined that the cooling rate essentially influences the dendrite arms spacing and the phase dispersion in the nonequilibrium eutectic. The influence on the grain size is small. The decrease of the amount of nonequilibrium eutectics with an increase of the cooling rate was also found. The methods of qualitative and quantitative optical microscopy, electron beam analysis and electrical resistivity measurements were used.

VIII-2. THE WELDED JOINT STRUCTURE OF AN Al-5Zn-1Mg ALLOY

P. Fodor, A. Mihajlović and D. Mihajlović

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

During the welding of Al-Zn-Mg alloys, in the heat affected zone (HAZ) the following solid state reactions take place: intensive growth of precipitates, resolution of precipitates, transformation of precipitates to the stable η -phase and direct formation of the stable η -phase. The initial state of the alloy, for the given technology, influences the solid state reactions, i. e. the structure in the HAZ and consequently the mechanical properties of the welded joint. In this paper the change of structure in HAZ of a naturally aged Al-5Zn-1Mg alloy at

a distance of 15, 30 and 50 mm from the weld is investigated. The first series of specimens for electron microscopy was made from welded joints which were welded without preheating and the second with preheating at 100°C. It was found that the decrease of hardness in the region between 15 and 50 mm of the nonpreheated joints is caused by intensive formation of the stable ϵ -phase. The specimens made from preheated joints did not show a hardness decrease because preheating has a similar effect to artificial aging. For the investigation optical and transmission electron microscopy methods and hardness measurements were used.

VIII-3. THE EFFECTS OF THERMOMECHANICAL TREATMENT ON THE VARIATION OF SPECIFIC ELECTRIC RESISTANCE OF AN AlMgSiCu ALLOY

S. N. Stojadinović

Technical Faculty, Belgrade University, Bor

The change of the specific electric resistance of an AlMgSiCu alloy as a function of thermomechanical treatment was investigated. Specimens of the AlMgSiCu alloy were treated in three ways: first, by primary ageing, second, by primary ageing and deformation and third, by primary ageing, deformation and secondary ageing. After homogenisation at 520°C-24 h, the specimens were solution treated at 520°C-30 min., quenched in water and aged at 160°C-10 min. (primary ageing). Afterwards the specimens were deformed 15, 30, 50, 70 and 80% by cold rolling with two different rolling schedules: $l_d/h_m \approx 0.7$ and $l_d/h_m \geq 5$, where: $l_d = \sqrt{R\Delta h}$, R -is the diameter of the rolls, Δh -reduction per pass and h_D -the mean thickness of the rolled specimen. After deformation, double ageing was performed at 180, 220 and 250°C-1 h. The results suggest that - besides the total amount of deformation and ageing temperatures — the distribution and intensity of maximum strain in the critical cross section has a large influence on the change of specific electric resistance. The highest values for specific electric resistance are obtained for a degree of deformation of 30% after ageing at 220°C for the specimen deformed by the less intensive schedule of deformation ($l_d/h_m \approx 0.7$).

VIII-4. THE INFLUENCE OF THE ROLLING SCHEDULE ON THE STRUCTURE AND TEXTURE OF AN AlMgSi ALLOY

S. Stojadinović, A. Babić-Milosavljević, M. Rogulić and V. Milenković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

The influence of the rolling schedule and the amount of deformation on the structure and the deformation and recrystallization texture was investigated for an AlMgSi alloy with 1.5% Mg₂Si and 0.5% Cu. After solution treatment the alloy was quenched in water, aged at 160° for 10 min., and deformed after two rolling schedules $l_d/h_m = 0.7$ and $l_d/h_m = 5$ for 15, 30, 50, 70 and 80% deformation. The obtained specimens were recrystallized and investigated. It is obvious from the obtained results that the schedule of deformation has a large influence on the structure as well as on the texture. The main difference between the two

rolling schedules is obtained for small amounts of deformation. This result could be expected because the introduced energy of deformation with two different rolling schedules for the same amount of deformation is very different. This difference in the introduced energy during deformation diminishes with the amount of deformation.

VIII-5. INFLUENCE OF THE INITIAL STRUCTURE ON THE DILATOMETRIC BEHAVIOUR OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE DURING HEATING AND COOLING PROCESSES

N. P. Vidojević, N. M. Novović-Simović and B. M. Anđelić

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

In order to investigate the influence of the initial structure of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type on the phase changes that occur during heating to the quenching temperature (815°C) and cooling to room temperature, dilatometric specimens were previously heated to different temperatures in the range from 500°C to 815°C and cooled in a dilatometric furnace to room temperature. The analysis of the dilatometric curves, obtained during the heating of the previously treated specimens up to 815°C, and cooling to room temperature, shows that the initial structure expresses an essential influence on the austenitization process of the investigated steel and its behaviour during the cooling process. The observed differences in the length changes of the dilatometric specimens during cooling to room temperature as well as in the dilatometric effect of the austenite — martensite transformation and the position of the corresponding M_s -point, were discussed as a function of the phase content of the investigated steel in the initial condition and the austenite condition at the quenching temperature. Additional investigations that consisted of the previous heating of dilatometric specimens to the determined temperature that was repeated several times, confirmed the observations in connection with the great influence of the initial structure on the austenitization process of the investigated maraging steel and its martensitic transformation during the cooling process.

VIII-6. DEPENDENCE OF THE HEAT ACCUMULATION COEFFICIENT ON THE MOLDING MIXTURE COMPOSITION

S. Marković

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

It is the duration (time interval) of crystallization and consequent casting cooling that matters in regard to accumulation properties of given mixtures; at the same time, it can be expressed through the heat accumulation coefficient of the mixture b_2 , which in certain ways represents the thermophysical properties of molding materials. Based upon the cooling curves obtained after measurement of the temperature in the center of the experimental casting, cast in the molding mixtures to be examined, numerous values of the heat accumulation coefficient of the given mixtures have been obtained by means of the Veinik equation for alloy solidification in a non-metallic mold. Average values of the heat accumulation

coefficient of mixtures (b_2) with silica, chromite and sinter-magnesite sand and bentonite as the binding material are in the ratio of 1:1.47: 1.73. Average values of the coefficient b_2 of the same mixtures, but with sodium water-glass as the binding material are in the following ratio: 1:1.16:1.51. The results obtained positively lead to the conclusion that the use of molding materials based on refractory sands (in this case, chromite and sinter-magnesite sands) give higher values of b_2 , i. e. faster cooling, which indicates that there is a possibility for their application with castings of larger cross-section.

VIII-7. THE EFFECT OF SILICON ON THE OCCURRENCE AND QUANTITY OF FERRITE IN THE SURFACE STRUCTURE OF GRAY IRON CASTINGS

M. Tomović and S. Matijašević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, Belgrade

Ferritic-perlitic layers can often be found on gray iron castings produced under conditions prevailing in foundries. The authors have tried to establish how silicon effects the formation of ferritic-perlitic layers. In the course of the investigation of the effect of silicon on the occurrence and quantity of ferrite in the casting surface structure, the percentage of silicon was varied in sand moulds. Determination of the depth and quantity of ferritic surface layers was performed on castings of the following dimensions: 100, 50, 25, 10 and 5 mm. The pouring temperature was varied from 1370 to 1400°C. Metallographic examination of surface layers of the castings has confirmed that the influence of silicon in gray iron is significant and an outstanding one in relation to the characteristics of the surface structure.

VIII-8. THE EFFECT OF LEAD CONCENTRATION ON THE FRICTION COEFFICIENT OF SINTERED FRICTION MATERIALS BASED ON COPPER

D. Trifunović, N. Nedeljković and L. Stuparević

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, and Technical Faculty, Bor

The investigated sintered materials were polycomponent Cu-Sn-Pb-graphites-SiO₂ alloys. In their contribution the friction coefficient at different concentration of lead from 0—11 wt% was obtained. The „Simplex“ method was used in the planning of the experiment and in the elaboration of the data.

RO TOPIONICE I RAFINACIJE BAKRA BOR

ООUR Elektroliza
YU-19210 Bor

Јединења елементних метала

Злато (I II)-хлорид

AuCl_3
Мол. теж. 303,33
Садржај злата 65%
Орути метали 0,02% макс.
Грамско паковање у евакуисаним там-
ним ампулама

Златна киселина

[хидроген-тетрахлороаурат (IIc)-тетра-
хидрат]
 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Мол. теж. 411,85
Садржај злата 48%
Грамско паковање у евакуисаним там-
ним ампулама

Калијум-дицијаноаурат

KAu(CN)_2
Мол. теж. 288,10
Садржај злата 68% мин.
Паковање у стакленим или пластичним
боцама у количинама од 500 и 1000 g

Платина-хлорид

PtCl_4
Мол. теж. 336,90
Садржај платине око 79%, што од-
говара стандардима YMC Precious
Metal Chemicals
Паковање у тамним стакленим ампу-
лама са 10 и 25 g

Паладијум-хлорид

PdCl_2
Мол. теж. 177,31
Садржај Pd 59% што одговара DIN
стандарду
Паковање у евакуисаним, тамним ста-
кленим ампулама са 10 и 25 g

Сребро-нитрат

AgNO_3
Мол. теж. 169,87
Чистоћа:
— puriss., 99,0% Ag
— pro analysi, 99,77% Ag
Паковање:
— puriss. у пластичним врећама од 1,
3 и 5 kg
— p. a. у пластичним теглицама од
100 g

Salts of precious metals

Gold (I II) chloride

AuCl_3
Mol. wt. 303.33
Gold content 65%
Other metals 0.02% max.
Packed in gramme lots in vacuum sealed
dark ampoules

Auric acid

[hydrogen tetrachloroaurate (II) tetra-
hydrate]
 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Mol. wt. 411.85
Gold content 48%
Packed in gramme lots in vacuum sealed
dark ampoules

Potassium dicyanourate

KAu(CN)_2
Mol. wt. 288.10
Gold content 68% min.
Packed in glass or plastic jars à 500 g
or 1000 g

Platinum (IV) chloride

PtCl_4
Mol. wt. 336.90
Platinum content approx. 79%, meeting
the standards of YMC Precious Metal
Chemicals
Packed in dark glass ampoules à 10 g
or 25 g

Palladium chloride

PdCl_2
Mol. wt. 177.31
Palladium content 59%, which meets the
DIN standards
Packed in vacuum sealed dark glass
ampoules à 10 g or 25 g

Silver nitrate

AgNO_3
Mol. wt. 169.87
Purity grades:
— puriss., 99.0% Ag
— pro analysi, 99.77% Ag
Packing:
— puriss. grade in plastic bags of 1, 3,
and 5 kg
— p. a. grade in plastic jars à 100 g

Сребро-цијанид

(калијум-дипајаноаргентат)
 $KAg(CN)_2$
Мол. теж. 199,00
Садржај сребра 53% мин.
Паковање у стакленим или пластичним
боцама од 500 и 1000 g

Сребро-сулфат

Ag_2SO_4
Мол. теж. 311,80
Чистоћа: 99% Ag мин.
Паковање у тамним теглама од 100 g

Сребро-оксид

Ag_2O
Мол. теж. 231,74
Садржај сребра 92% мин.
Паковање у тамним стакленим тегли-
цама са 100 g

Сребро-хлорид

$AgCl$
Мол. теж. 143,32
Садржај сребра 74,1% мин.
Паковање у тамним стакленим тегли-
цама са 100 g

Сребро-ацетат

$AgC_2H_3O_2$
Мол. теж. 166,92
Чистоћа 98,5% мин.
Паковање у тамним стакленим тегли-
цама од 25 и 100 g

Сребро-јодид

AgI
Мол. теж. 234,77
Чистоћа 98,0% мин.
Гранулација испод 250 μm
Паковање у тамним теглицама са 500 g
или у полистиленским врећицама

Детаљније информације могу се добити
по захтеву

Silver cyanide

(potassium dicyanoargentate)
 $KAg(CN)_2$
Mol. wt. 199.00
Silver content 53% min.
Packed in glass or plastic jars à 500 g
or 1000 g

Silver sulphate

Ag_2SO_4
Mol. wt. 311.80
Purity: 99.5% Ag min.
Packed in dark jars à 100 g

Silver oxide

Ag_2O
Mol. wt. 231.74
Silver content 92% min.
Packed in dark glass jars à 100 g

Silver chloride

$AgCl$
Mol. wt. 143.32
Silver content 74.1% min.
Packed in dark glass jars à 100 g

Silver acetate

$AgC_2H_3O_2$
Mol. wt. 166.92
Purity 98.5% min.
Packed in dark glass jars à 25 g and 100 g

Silver iodide

AgI
Purity 98.0% AgI min.
Grain size below 250 μm
Packing in dark glass jars à 500 g or in
polythene bags

More detailed informations available on
request

ПЧЕЛАРСКИ КОМБИ- НАТ БЕОГРАД

Јована Рајића 5, 11000 Београд
телефони: (011) 402-287, 403-765
и 696-919

- Козметика на бази пчелиних производа, лепота из кошнице. MELIPONA кремови за лице обогаћени матичним млечом и TEN 1, 2, 3, медне маске за лице.
- Стимуланси: APIMINERALI, APIUROSEPT, APIFERRO и BIOAPIVIT ŽEN-SEN ће вам помоћи да лакше савладате све тегобе после различитих болести.
- MADIOBOL маст за ране убрзава зацељење рана и отклања пликове.
- SEPTISOL и SOLUSEPT, капи екстракта прополиса оплемењени екстрактом лековитог биља за спољну и унутрашњу употребу.
- Производи на бази полена DIAB, DIAB-M и POLEN, производи који у себи садрже све материје које су организму неопходне, нарочито повољно делују на дијабетичаре.
- EPROHEM, производ намењен свима онима који имају проблеме са хеморoidsима.
- Сортни медови које припрема Пчеларски комбинат Београд; БАГРЕМОВ, ЛИПОВ, КЕСТЕНОВ, ЖАЛФИЈИН, ШУМСКИ и ЦВЕТНИ, производе се у паковањима од 25 g до 5 kg.
- Вощани депилатор UNIDEPIL и UNIDEPIL SUPER ефикасно спречавају раст маља на свим деловима тела.
- Стимуланси: GELEE ROYALE и GELEE ROYALE BIO, API, API EXTRA, VIT и VIT-A су мешавине меда и млеча и меда, млеча и полена и природна су витаминска храна са лековитим својствима. VIT-C и VIT-C FORTE, медови са витамином C, ефикасни су као превентива за назеб и грип.
- FORSSAPIN стимулативно средство за пчеле. Садржи витамине групе A, B, C, D и E као и све макро и микро елементе, који су неопходни за нормалан развој пчелиње заједнице.

THE BEEKEEPING COMBINE BEOGRAD

Jovana Rajića 5, YU - 11000
Belgrade. Telephones: (011)
402-287, 403-765 and 696-919

- Cosmetics based on apian products, „beauty from the hive”, MELIPONA facial cream enriched with Royal Gelly, and TAN 1, 2, and 3, honey facial creams.
- Various stimulative preparations: API-MINERALS, APIUROSEPT, and BIOAPIVIT GIN-SENG will help to more easily overcome difficulties after various illnesses.
- MADIOBOL CREAM—wound ointment speeds up healing of wounds and prevents formation of blisters.
- SEPTISOL and SOLUSEPT liquid extracts (drops) of propolis, enriched with the extract of medicinal herbs for internal and external use.
- Products based on pollen: DIAB, DIAB-M, and POLLEN, containing all the ingredients necessary for the organism, especially beneficial for diabetes patients.
- EPROHEM, a product intended for those with hemorrhoid problems.
- Choice honey products of the Beekeeping Combine Beograd: ACCACIA, LINDEN, CHESTNUT, SAGE, FOREST, and BLOSSOM honeys, distributed in containers from 25 g to 5 kg.
- Beeswax depilators UNIDEPIL and UNIDEPIL SUPER efficiently remove and retard growth of unwanted hair on all parts of the body.
- Stimulative products GELEE ROYALE and GELEE ROYALE BIO, API, API EXTRA, VIT, and VIT-A, are mixtures of honey and Royal Gelly, honey, Royal Gelly and pollen — natural vitamin food with curative properties. VIT-C and VIT-C FORTE are honeys with vitamin C, effective as preventives for colds and flu.
- FORSSAPIN, a stimulative product for bees, contains vitamins of the A, B, C, D, and E groups, as well as all macro and micro elements needed for the normal development of the bee community.

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

„Гласник Хемјског 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, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteurs de ce numéro: T. AST et P. ŠKUNDRIĆ

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, 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, L.J. LORENC, U. MIČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ,
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENG-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

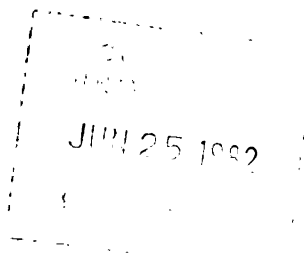
САДРЖАЈ

II југословенски симпозијум о хемији и технологији влакана и текстила:

A. Хемија и технологија влакана	C 5
B. Механичка прерада влакана	C 16
C. Оплећевање текстила	C 23
H. Пројектовање и производња одеће	C 32
Индекс аутора Симпозијума	C 35

XXIV саветовање хемичара СР Србије:

I. Општа и неорганска хемија	C 70
II. Органска хемија	C 81
III. Физичка хемија	C 92
IV. Електрохемија	C 99
V. Аналитичка хемија	C 104
IV. Биохемија	C 111
VII. Хемијско инжењерство	C 114
VIII. Металургија	C 128
Индекс аутора 24. саветовања	C 132



CONTENTS

Second Yugoslav Symposium on Chemistry and Technology of Fibres and Textile:

A. Chemistry and technology of fibres	C 38
B. Mechanical processing of fibres	C 49
C. Textile auxiliaries and finishing	C 56
D. Design and manufacture of clothing	C 65

24th Annual Meeting of the Serbian Chemical Society:

VIII. General and inorganic chemistry	C 137
II. Organic chemistry	C 148
III. Physical chemistry	C 158
IV. Electrochemistry	C 165
V. Analytical chemistry	C 169
VI. Biochemistry	C 175
VII. Chemical engineering	C 178
VIII. Metallurgy	C 191

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 3 NO

PHYSICAL SCIENCE

JUN 25 1982

LIBRARY



**БЕОГРАД
1982**

Гласник Хемиског орушшва Београа је гласило Срског хемиског орушшва 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 шрошкова шшампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 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, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ
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. ГАЉ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТВИЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂУЛАП и В. ШТЕВАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11 001 Београд

KINETICS OF THERMAL DEALKYLATION OF
2,4-BIS(ALKYLAMINO)-6-CHLORO-S-TRIAZINES. EFFECT
OF α -METHYL SUBSTITUTION

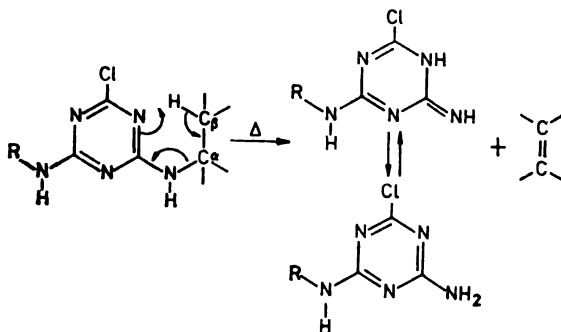
BRATISLAV Ž. JOVANOVIĆ, MILAN D. MUŠKATIROVIĆ and
ŽIVORAD D. TADIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University,
P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 3 April 1981; Revised 27 November 1981)

The first order rate constants for the reaction of thermal dealkylation of the compounds of the general formula 2,4-bis(RNH)-6-Cl-s-triazines where R=Et, *iso*-Pr and *tert*-Bu, were determined. On the basis of the obtained kinetic parameters, k , E_A , $\log A$ and $\Delta S^\ddagger$, the structure of the transition state is discussed.

The thermal dealkylation of 2,4-bis(alkylamino)-6-chloro-s-triazines most probably belongs to β -syn-pyrolytic elimination which proceeds via an intermolecular six membered cyclic transition state⁴ (I).



Scheme 1

On heating 2,4-bis(alkylamino)-6-chloro-s-triazine decomposes to yield an olefin and an 2-alkylamino-4-amino-6-chloro-s-triazine*.

In has been shown, in our previous papers¹⁻³, that the yield and direction of this reaction depends on the effect of steric, statistical and entropy factors and that the contribution of these factors in the net effect varied from case to case.

Assuming the similarity of the dealkylation of alkylamino substituted s-triazines to other pyrolytic eliminations and keeping in mind the effect of α -methylsubstituents on the rate of these reactions^{5,6}, in the present work kinetic investigations have

* T.l.c. analysis showed that in all cases only two derivatives were present in the residue 2-alkylamino-4-amino-6-chloro-s-triazine and the unchanged starting material.

been made with the intention to determine the structure of the transition state of this reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

The rate of the thermal dealkylation was determined by measuring the quantity of evolved olefins (g. l. c.). It was assumed that 1 mole of olefin was evolved from 1 mole of substrate, according to Scheme 1. It was found that the decomposition follows first order kinetics and the rate constants were calculated as explained in the Experimental section. The temperature variation of the rate constants is shown in Table I, as well as values for $\log A$, E_A and $\Delta S^\ddagger$.

TABLE I. Temperature variation of the reaction constants and activation parameters for dealkylation of 2,4-bis (RNH)-6-Cl-s-triazines

R	T/°C	$10^4 k/s^{-1}$	Corr. coeff.	$\log A/s^{-1}$	$E_A/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/J\ mol^{-1}\ K^{-1}\ ^*$
Et	250	0.05	0.9990	11.29	166.07	-41.55
	270	0.19				
	280	0.37				
	290	0.78				
iso-Pr	250	1.70	0.9973	11.79	155.91	-32.44
	260	2.93				
	270	6.30				
	280	11.50				
tert-Bu	210	4.10	0.9983	11.93	141.78	-29.05
	220	7.50				
	230	14.70				
	250	60.10				

* $\Delta S^\ddagger$ at 250°C

The rate of dealkylation increases markedly as the degree of alkylation on the α -carbon atom becomes higher, as it is shown in Table I. The reactivities follow the sequence: tertiary > secondary > primary. The same order of reactivities was previously observed in the pyrolysis of acetates and halogenides with the same alkyl substituents^{5,6}. The relative rate coefficients for the investigated s-triazine compounds at 250° are ethyl (1.0): isopropyl (34.0): tert-butyl (1202).

This relative rate ratio is as expected on the basis of the statistical factor (dependent on the number of hydrogen atoms at each β -carbon atom available for elimination) and on the basis of the stability of the evolved olefins (thermodynamic factor).

After correction for the statistical factor, the relative ratio diminishes but the sequence of reactivity remains the same: tertiary > secondary > primary. The correction for thermodynamic stability of the evolved olefins (according to small differences in the stability of ethylene, propene and isobutene)⁷ would not change the sequence.

This probably indicated that in the transition state of this reaction heterolytic cleavage of the $C_\alpha - N$ bond (see Scheme 1) is of greater influence on the reaction rate, than $C_\alpha - C_\beta$ double bond formation. In order to show the effect of charge distribution on the $C_\alpha - N$ cleavage in the transition state, a series of meta- and para-substituted 2,4-bis (α -phenylethylamino)-6-chloro-s-triazines of the general formula 2,4-bis(XC₆H₄CH)CH₃(NH)-6-Cl-s-triazines, where

$X=H$; $p\text{-CH}_3$; $p\text{-Cl}$; $m\text{-Cl}$; $p\text{-Br}$ and $p\text{-NO}_2$ have been made. The kinetic investigation of these compounds also gave first order rate constants which correlated with σ^+ values, in the Hammett equation of the type $\log k/k_0 = \rho\sigma^+$, with a negative value of the reaction constant ρ . The negative value of the reaction constant shows that the α -carbon atom has a carbonium ion character in the transition state, which agrees with the results of this work⁸. This has also been shown for the pyrolysis of *meta*- and *para*- α -phenyl substituted ethyl acetates and chlorides^{9,10}.

The energy of activation for acetate and halogenide pyrolysis¹¹ and the dealkylation of *s*-triazines with the same alkylsubstituents are given in Table II.

TABLE II. Activation energies of thermal dealkylation of acetates, bromides and *s*-triazines

Substance	$E_A(\text{kJ mol}^{-1})$
Ethyl acetate	200.64
Isopropyl acetate	188.10
<i>tert</i> -Butyl acetate	167.20
Ethyl bromide	225.30
Isopropyl bromide	199.80
<i>tert</i> -Butyl bromide	175.56
Ethyl- <i>s</i> -triazine	166.07*
Isopropyl- <i>s</i> -triazine	155.91*
<i>tert</i> -Butyl- <i>s</i> -triazine	141.78*

* This work

Excellent correlations of the energy of activation changes for the thermal dealkylation of *s*-triazines and of the reaction of acetate pyrolysis (corr. coeff. 0.9998) and the reaction of alkyl bromide pyrolysis (corr. coeff. 0.9941) point out the similarity of the transition states of these reactions.

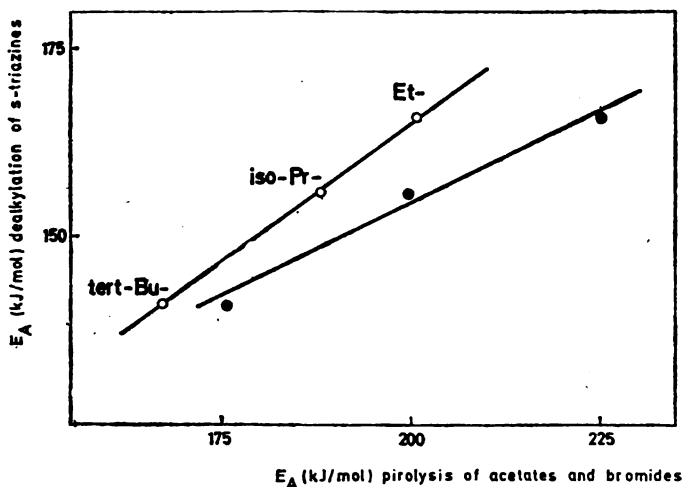


Fig. 1. Activation energy of *s*-triazine dealkylation vs. the activation energies of pyrolysis of corresponding acetates (○) and bromides (●).

Negative entropies of activation indicate the reduced degree of freedom in the transition state of this reaction which also points out that it is most probably a cyclic transition state.

EXPERIMENTAL

Kinetic experiments. The *s*-triazines (0.01, 0.02 and 0.05 mmol) were heated to within 0.5° of the required temperature in an oil bath. Gaseous reaction products were trapped in a gas burette and analysed by g.l.c. Each *s*-triazine derivative was dealkylated at least five times and kinetic data fitted a first order equation in all cases. The rate constants were calculated from the slope of the line of best fit determined by the least-squares method. The average values of *k* are given in Table I. Average deviations from the mean were within 5–8%. Activation energies, log *A* values and entropies of activation were calculated from Arrhenius and Absolute Rate Theory equations and the transmission coefficient was taken as unity.

The degrees of conversion of the *s*-triazines under experimental conditions were between 20–40, 30–70 and 70–100 per cent respectively for ethyl, isopropyl and *tert*-butyl derivatives.

G.l.c. — A Varian Aerograph 1400 gas chromatograph was used with nitrogen as the carrier gas. Ethylene, propene and isobutene were analysed on Al₂O₃ at 100, and 120° respectively. The injector temperature was 50° and the flame ionization detector temperature was 150°. Standards were prepared by adding 500–1000 µl of authentic samples of the olefin per liter.

Materials. All *s*-triazines were synthesized by the general procedure of Thurston¹². The purity of the recrystallized compounds (from ethyl acetate) was checked by t.l.c. and elemental analysis.

2,4-bis(ethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 223–225°; yield 90%. (Found: C, 41.65; H, 5.90; N, 34.50; C₇H₁₂N₅Cl requires: C, 41.69; H, 5.99; N, 34.72).

2,4-bis(*iso*-propylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 212–214°; yield 95% (Found: C, 47.10; H, 6.70; N, 30.20; C₉H₁₆N₅Cl requires: C, 47.06; H, 7.02; N, 30.48).

2,4-bis(*tert*-butylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 186–188°; yield 90% (Found: C, 51.20; H, 7.79; N, 27.25; C₁₁H₂₀N₅Cl requires: C, 51.25; H, 7.82; N, 27.17).

*

We thank the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

КИНЕТИКА РЕАКЦИЈЕ ТЕРМИЧКЕ ДЕАЛКИЛАЦИЈЕ 2,4-БИС(АЛКИЛАМИНО)-6-ХЛОРО-*S*-ТРИАЗИНА. ЕФЕКАТ α -МЕТИЛ СУПСТИТУЦИЈЕ.

БРАТИСЛАВ Ж. ЈОВАНОВИЋ, МИЛАН Д. МУШКАТИРОВИЋ и ЖИВОРАД Д. ТАДИЋ

Завод за органску хемију, Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, й.йр. 494, 11001 Београд

Одређене су константе брзине реакције термичке деалкилације једињења опште формуле 2,4-бис(RNH)-6-Cl-*s*-триазина где је R=Et, *iso*-Pr and *tert*-Bu. На основу добијених кинетичких параметара *k*, *E_a*, log *A* и $\Delta S^\ddagger$ дискутована је структура прелазног стања ове реакције.

(Примљено 3. априла 1981; ревидирано 27. новембра 1981)

REFERENCES

1. Part 1. M. D. Muškatirović, Ž. D. Tadić, *J. C. S. Perkin II*, 1701 (1975)
2. Part 2. Ž. D. Tadić, G. A. Bončić-Caričić, M. D. Muškatirović, *J.C.S. Perkin I*, 1257 (1977)
3. Part 3. M. D. Muškatirović, B. Ž. Jovanović, G. A. Bončić-Caričić, Ž. D. Tadić, *J.C.S. Perkin II*, 948 (1978)
4. Ž. D. Tadić, S. K. Ries, *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 46 (1971)
5. A. Maccoll, *J. Chem. Soc.*, 3398 (1958)
6. a) D. H. R. Barton, K. E. Howlett, *Ibid.*, 155 (1949); b) D. H. R. Barton, A. J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 114 (1950); c) A. Maccoll, P. J. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 979 (1955); d) S. D. Harden, A. Maccoll, *Ibid.*, 2454 (1955); e) P. J. Thomas, *Ibid.*, 1192 (1959)
7. G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vanglan, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 876 (1935); **58**, 137 (1936)
8. B. Ž. Jovanović, M. D. Muškatirović, to be published
9. R. Taylor, G. G. Smith, W. H. Wetzol, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4817 (1962)
10. M. R. Bridge, D. H. Davies, A. Maccoll, R. A. Ross, *J. Chem. Soc., B.*, 85, 805 (1968)
11. J. C. Scheer, E. C. Kooyman, F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 1123 (1963)
12. J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, J. Hechenblikner, F. C. Schaefer, D. Holm-Hausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2983 (1951).

CHEMICAL INVESTIGATION OF THE PLANT SPECIES OF
ARTEMISIA VULGARIS L. (COMPOSITAE)

MILUTIN STEFANOVIĆ, MIODRAG ĐERMANOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade
and

MIRJANA VERENČEVIĆ

Faculty of Agriculture, Belgrade University, YU-11080 Zemun-Belgrade

(Received 8 October 1981)

The chemical identification of three new crystalline compounds, isolated from the domestic plant species of *Artemisia vulgaris* L. (Compositae), collected in Deliblatska Peščara, is described. The crystalline compounds are identified as: 5,3'-dihydroxy-3,7,4'-trimethoxy-flavone (I), 7,8-methylenedioxy-9-methoxy-coumarin (II) and 3 β -hydroxy-urs-12-en-27,28-dionic acid (III). The isolation of the chemically pure compounds was accomplished by column chromatography of the purified extract on silica gel. The identification was established mainly by the interpretation of physical and spectral data.

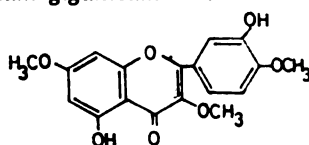
The chemical investigation of the American plant species of *Artemisia vulgaris* L. has shown that it contains, among other products¹, the sesquiterpene lactone vulgarin, having anticarcinogenic activity². This fact also promoted the intensive research of the European plant species of *Artemisia vulgaris* L. The results of this investigations have shown so far, that the European plant species of *Artemisia vulgaris* L., do not contain sesquiterpene lactones.

Our investigations of the domestic plant species of *Artemisia vulgaris* L., collected in Deliblatska Peščara, and in the vicinity of Belgrade, have also shown the absence of vulgarin and other sesquiterpene lactones. However, our investigations, on the other hand, have shown that our plant species contains compounds which have not been isolated so far and identified from *Artemisia vulgaris* L.³⁻⁸. The crystalline compounds are identified as:

1. 5,3'-dihydroxy-3,7,4'-trimethoxy-flavone (I)
2. 7,8-methylenedioxy-9-methoxy-coumarin (II)
3. 3 β -hydroxy-urs-12-en-27,28-dionic acid (III).

The plant was collected in the time of full blossom, dried and ground. The extraction was carried out with chloroform. After removal of the solvent and waxes, from 4 kg of the air-dried plant 14 g of the extract was obtained. Isolation of the chemically pure compounds from the purified chloroform extract was accomplished by column chromatography on silica gel. The elution of the column was performed starting with petroleum ether, followed by more polar solvents, such as: benzene, ethyl acetate, acetone and finally with methanol. The elution of the column was controlled by thin layer chromatography (TLC). By such a procedure, using 73 liters of solvents, 36 main fractions were collected.

The characteristics of the isolated compounds are: 5,3'-dihydroxy-3,7,4'-trimethoxy-flavone (I) is obtained as a yellow crystalline product, recrystallized from methanol, of the melting point 168° , known in the literature as ayanin. So far, ayanin was isolated from three different plant species, namely *Distemonanthys benthamianus*⁹ and *Aframomum giganteum*^{10,11}.



(I)

In the IR spectrum of (I), the band at 1690 cm^{-1} belongs to the conjugated keto group, the band at 3500 cm^{-1} shows the presence of hydroxyl groups, and the bands at 1230 , 1020 and 1080 cm^{-1} stand for the absorptions of aryl ethers.

In the mass spectrum, the molecular peak is an ion of the mass of 344, and the characteristic ions are of the masses 151 and 167.

In the UV spectrum of the methanol solution of the isolated flavonol, two bands are observed, namely the Band I with a maximum at 342 nm and the second Band II with a maximum at 256 nm (Fig. 1), corresponding to the substituted

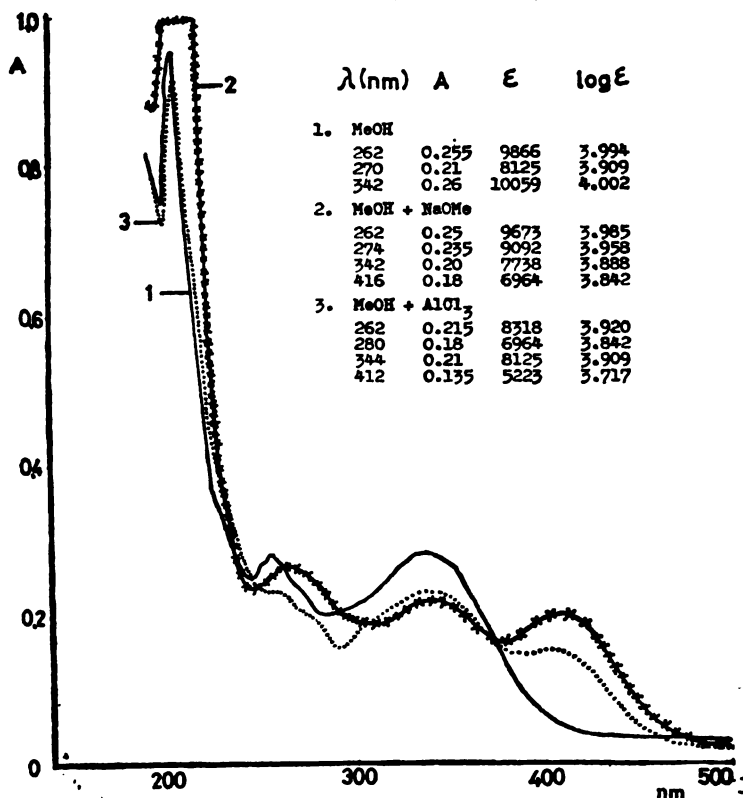


Fig. 1. UV spectrum of the isolated flavonol (I) in solutions such as: MeOH (Band 1), MeOH + NaOCH₃ (Band 2) and MeOH + AlCl₃ (Band 3)

cinnamoyl and benzoyl groups. The addition of NaOMe to the methanol solution of flavonol (I), produces a bathochromic shift of the Band I of 72 nm which indicates the presence of a hydroxyl group in the position 3'.

By the addition of AlCl_3/HCl , (Fig. 2) 5-OH and 3-OMe groups are detected. It is already known that the AlCl_3 complex with ortho-dihydroxy groups, in the rings A and B produces a bathochromic shift of the characteristic bands of 30–60 nm towards longer wavelengths. The addition of HCl destroys such a complex in the B ring of flavonols and the initial spectrum in methanol solution is obtained. In our case, however, the addition of HCl did not produce the initial spectrum obtained in methanol solution. This fact is characteristic for 5-hydroxy-3-substituted flavones.

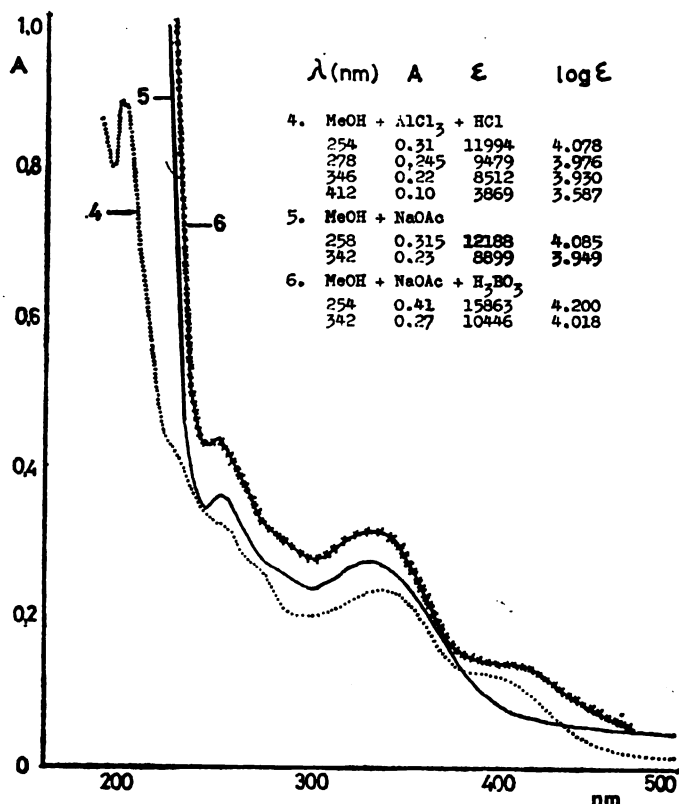


Fig. 2. UV spectrum of the isolated flavonol (I) in solutions such as: MeOH + AlCl_3 + HCl (Band 4), MeOH + NaOAc (Band 5) and MeOH + NaOAc + H_3BO_3 (Band 6)

Further on, the shifts obtained normally by the addition of NaOAc which correspond to free hydroxyl groups in the positions 7,3 and 4', were not observed in our case. Moreover, the absence of ortho-dihydroxy groups in the B ring was also proved by the addition of H_3BO_3 , which did not change the spectrum already obtained of NaOAc¹². All these data, including the elemental analysis of $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (I) are summarized in Table I.

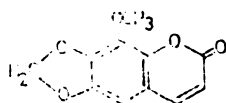
TABLE I

m. p. 168°C, (I), Anal.: Found:		62.70% C;		4.86% H		Calcd. for: C ₁₈ H ₁₆ O ₇	
		62.79% C;		4.68% H.			
Ir (KBr) ν max (cm ⁻¹)	3500, 1690, 1620, 1230, 1020, 1080,						
MS: <i>m/e</i>	344,	167,	151,	148,	313,	301,	329, 283
¹ H 60 MHz	7.90	(1H, d,	<i>J</i> = 9 Hz)				H-6'
NMR (CDCl ₃):	7.70	(1H, s)					H-2'
(ppm)	7.11	(1H, d,	<i>J</i> = 9 Hz)				H-5'
	6.53	(1H, d,	<i>J</i> = 2.5 Hz)				H-8
	6.43	(1H, d,	<i>J</i> = 2.5 Hz)				H-6
	6.16	(m)					HO-3'
	12.80	(s)					HO-5
	4.01	(3H, s)					OCH ₃ -4'
	3.88	(6H, s)					2 OCH ₃ -7,3
UV:	MeOH:	256	(3.99),	270	(3.90),	342	(4.00)
λ max (nm)	+ NaOMe:	262	(3.98),	274	(3.95),	342	(3.88)
(log ϵ)		416	(3.84),	$\Delta = 74^*$			
	+ AlCl ₃ :	262	(3.92),	280	(3.84),	344	(3.90),
		412	(3.71)				
	+ AlCl ₃ /HCl:	254	(4.07),	278	(3.97),	246	(3.93),
		412	(3.58),	$\Delta = 66$			
	+ AcONa:	258	(4.08),	342	(3.95),		
	+ AcONa/H ₃ BO ₃ :	254	(4.20),	342	(4.01).		

* Bathochromic shift of Band I

The second isolated product was identified as 7,8-methylenedioxy-9-methoxy-coumarin (II). This product is obtained as white crystals, of the melting point 226°, recrystallized from methanol.

In the IR spectrum of (II), the band at 1713 cm⁻¹ corresponds to the carbonyl group, and the bands at 1160 and 1070 cm⁻¹ are characteristic for C—O vibrations. In the mass spectrum the molecular peak is located at 220 mass units. The characteristic peaks are also 192, 177 and 149, which correspond to the known fragmentation pattern of the coumarin structure. The elemental analysis corresponds



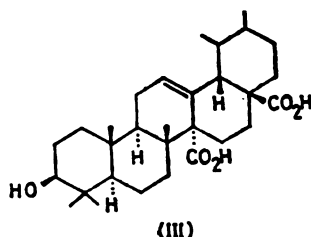
(II)

to the formula C₁₁H₈O₇. The product (II) is hitherto not described in the literature. All data of evidence for the proposed structure are summarized in Table II.

TABLE II

m. p. 226–227°C, (II), Anal.: Found:		59.86% C;	3.76% H	Calcd. for	
		60.00% C;	3.66% H	C ₁₁ H ₈ O ₇	
IR (KBr): ν max (cm ⁻¹)	1731,	1160,	1070,	1330,	2940, 870
MS: m/e	220,	221,	190,	205,	192, 177, 149, 147
¹ H 60 MHz	7.55	(1H, d,	$J=9$ Hz)		H-4
	6.57	(1H, s)			H-6
NMR (CDCl ₃)	6.20	(1H, d,	$J=9$ Hz)		H-3
(ppm)	6.12	(2H, s)			7,8-OCH ₂ O-
	3.90	(3H, s)			OCH ₃ -9

Finally, the third isolated product was identified as 3 β -hydroxy-urs-12-en-27, 28-dionic acid (III) and has a melting point of 296°C, recrystallized from acetone. This ursolic acid derivative is known as quinovic acid, and is also found in other plant species and its antitumor activity is established^{13,14}.



In Table III all data of evidence are presented.

TABLE III

m. p. 296°C, (III), Anal.: Found:	74.22% C; 74.07% C;	9.28% H; 9.48% H	Calcd. for C ₃₀ H ₄₆ O ₅
IR (KBr): ν max (cm ⁻¹)	3500,	3000,	1500, 1020
¹ H 60 MHz	5.28 (2H, q)		H-12
NMR (CDCl ₃)	4.40 (1H, t)		H-11
(ppm)	3.85 (m)		HO-3
	0.9-1.5 (m)		H and CH ₃ of the saturated system

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrometer, Model 337 (in KBr discs), and UV spectra on a Perkin-Elmer instrument Model 137. NMR spectra were taken on a Varian 60A spectrometer in CDCl₃ using tetramethylsilane (TMS) as the internal standard (chemical shifts are given in σ values, and the coupling constants in Hz. The symbols s, d, t, q, and m stand for a singlet, doublet, triplet, quartet, and multiplet, respectively). Mass spectra were measured on a Varian MAT CH-5 instrument. Thin-layer chromatography was performed on silica gel G using for elution petroleum ether, benzene, ethyl acetate, acetone and methanol. When necessary, UV spectra were measured after the addition of different additives¹².

Isolation of the chemically pure compounds I, II and III. Ten kg of the air-dried inflorescentiae plant, Vaucher No 100978 were extracted with 10 liters of chloroform. After the removal of the solvent *in vacuo*, the crude extract was dissolved in 330 ml of ethanol, 330 ml of water were added, and then, under reflux 38 g of Pb(OAc)₂, dissolved in 38 ml of water. The precipitate was filtered the second day through a layer of Hyflo-supercell, and after the evaporation of ethanol, the remaining filtrate was extracted with chloroform. By such a procedure, 14 g of the purified extract were obtained which were chromatographed on a silica gel column, prepared from 300 g of silica gel 0.063-0.200 mm in benzene. Elution with different solvents was carried out, fractions of 50-100 ml were collected, and the elution was controlled by thin layer chromatography (TLC). The development of the thin layer plates was carried out by spraying with sulphuric acid (1:1), and heating the plates to 105°. The derivatives of flavonol (I) and coumarin (II) were isolated from the nonpolar fractions, using mixtures of benzene and ethyl acetate (9:1) as eluents, and the derivative of ursolic acid (III) by elution with acetone.

★

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Academy of Science and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support. They also thank Mrs. R. Tasovac, Chief of the Microanalytical Department of the Institute of Chemistry, for her services rendered and the botanist Z. Joksimović for selection the species of *Artemisia vulgaris* L. (Compositae).

ИЗВОД

ХЕМИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ БИЉНЕ ВРСТЕ *ARTEMISIA VULGARIS* L.
(COMPOSITAE)

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ и МИРЈАНА ВЕРЕНЧЕВИЋ

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, и. бр. 550, 11001 Београд и Пољопривредни факултет Универзитета у Београду, 11080 Београд

Изоловане су и идентификоване три кристалне супстанце из домаће биљне врсте *Artemisia vulgaris* L. (Compositae), убране у Делиблатској пешчари. Кристална једињења по хемијском саставу представљају: 5,3'-дихидрокси-3,7,4'-триметокси-флавор (I), 7,8-метилendioкси-9-метокси-кумарин (II) и 3 β -хидрокси-урс-12-ен-27,28-дионска киселина (III). Изоловање хемијски чистих једињења извршено је хроматографском методом на стубу силика-гела пречишћеног хлороформског екстракта. Идентификација је извршена углавном интерпретацијом физичких и хемијских података.

(Примљено 8. октобра 1981)

REFERENCES

1. A. J. N. Bolt, W. Cocker, T. B. H. McMurry, *J. Chem. Soc.*, 5235 (1963)
2. T. A. Geissman, G. A. Ellested, *J. Org. Chem.*, **27**, 1855 (1962)
3. F. Bohlmann, E. Inhoffen und P. Herbst *Chem. Ber.*, **90**, 124 (1957)
4. F. Bohlmann, E. Inhoffen und P. Herbst, *Ibid.*, **90**, 1661 (1957)
5. M. Stefanović, A. Jokić, B. Behbud, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **44**, 463 (1972)
6. S. K. Kundu, A. Chatterjee, *Tetrahedron Letters*, **10**, 1043 (1966)
7. G. M. Nano, C. Bicchì, C. Frattini, M. Gallino, *Planta med.* **30**, 211 (1976) [*Chem. Abstr.*, **86**, 27657 g (1977)]
8. D. David, L. Jørgen, *Phytochemistry*, **13**, 455 (1974)
9. G. Vidari, P. Vita Finzi, M. De Bernardi, *Phytochemistry*, **10**, 3335 (1971)
10. L. Jurd, *J. Org. Chem.*, **27**, 1294 (1962)
11. T. A. Geissman, „*The Chemistry of Flavonoid Compounds*”, Pergamon Press, Oxford 1962
12. T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, „*The Systematic Identification of Flavonoids*”, Springer-Verlag, New York – Berlin 1970
13. R. F. Raffaui, Ph. W. Le Quesne, P. W. Le Quesne, P. C. Ghosh, *Lloydia*, **41**, 432 (1978)
14. N. Banerji, *J. Indian Chem. Soc.*, **55**, 275 (1978).

SESQUITERPENE LACTONES FROM DOMESTIC PLANT SPECIES
TANACETUM SEROTINUM L. (COMPOSITAE)

MILUTIN STEFANOVIĆ, SLOBODAN MLADENović, MIODRAG ĐERMANOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,
Yugoslavia*

and

NIKOLA RISTIĆ

*Faculty of Agriculture, Department of Nutritional Tehnology, University of Belgrade,
YU-11080 Zemun, Yugoslavia*

(Received 10 November 1981)

Two new sesquiterpene lactones of the eudesmanolide type, that we named beogradolide A (I) and beogradolide B (II), were isolated from the flowers of *Tanacetum serotinum* L. (Compositae). The structures and configurations of these lactones were established mainly on the basis of the physical data collected (IR, UV, ^1H NMR, MS), but also by using some simple chemical transformations. Both lactones (I and II) are esterified in position C-8, I with 3-hydroxy-3-methyl-butanoic acid and II with 4-hydroxy-2-methyl-(E)-butenoic acid, and contain a α -methylene- γ -lactone ring which is known as a structural unit that might impart physiological activity.

The chemical investigation of domestic plant species of the genus *Tanacetum* (Chrysanthemum) (*T. parthenium* L., *T. vulgare* L., *T. macrophyllum* Willd., *T. corymbosum* L., *T. serotinum* L.) on the contents of sesquiterpene lactones has revealed that this genus contains three types of these compounds, as follows: germacranolides, guaianolides and eudesmanolides, formed following similar biogenetical pathways. Since this paper is concerned with eudesmanolides, at this point, only the literature references dealing with the isolation and identification of eudesmanolides from different species of this genus are referred to¹⁻¹³.

As already mentioned, in this paper we intend to present full evidence for two new sesquiterpene lactones of the eudesmane (selinane) type, that we named beogradolide A (I) and beogradolide B (II).

Using procedures for extraction and work-up regularly employed in our laboratories¹⁴, we isolated by column chromatography over silica gel a colourless product (see Experimental); melting point 130°; $[\alpha]_D^{20} + 166.44^\circ$ ($c=1$, CHCl_3); molecular formula $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (elemental analysis and h. r. MS). The IR spectrum (KBr disc) showed absorption for the γ -lactone ring at 1785cm^{-1} , two peaks for tertiary (3530cm^{-1}) and secondary (3400cm^{-1}) hydroxyl groups, absorption at 1730cm^{-1} for the ester carbonyl, at 1210cm^{-1} for C—O vibrations and at 1660cm^{-1} for the double bond. The UV spectrum in methanol solution showed a maximum at λ 207 nm with an absorption coefficient of 6558. The ^1H NMR spectrum [60 MHz, CDCl_3 , TMS, δ (ppm) units] two one-proton doublets at 6.14 ($J=3\text{Hz}$, H-13b), and 5.60 ($J=3\text{Hz}$, H-13a), which are characteristic for α,β -unsaturated

γ -lactones. The proton under the lactone ring exhibits the signal located at 4.07 as a triplet, with coupling constants of 11 Hz for $J_{6,7}$ and $J_{6,5}$, this being proof for the *trans*-relationship between C-5—C6—C7 protons. Through an analogy with the other known eudesmanolides, the *trans*-lactone ring junction can safely be proposed, and a CD curve with a negative Cotton effect is to be expected, although the side chain connected to C-8 may interfere with the application of the Stöcklin-Waddell-Geissman rule¹⁵.

The proton under the hydroxyl group at C-1 appears as a multiplet centered at 3.68. Its position at a higher magnetic field suggests axial orientation, i. e., the hydroxyl group is in equatorial and β -orientation. This was taken as satisfactory proof for the configuration at C-1, although the true configuration at this center may be resolved only by using more absolute methods, such as Brewster's benzoate method¹⁶ or Horeau's method¹⁷. Application of these two methods has successfully been demonstrated in establishing the structure of the eudesmanolide dihydro- β -cyclopyrethrosin, isolated from *Pyrethrum* flowers⁵. The signal for the vinyl proton at C-3 appeared as a multiplet centered at 5.38, and methyl groups at C-14 and C-15 gave signals at 0.92 and 1.83 as singlets, respectively.

Finally, the side chain connected to C-8 is in the most favourable equatorial and α -orientation, and the axial β -proton is centered at 5.20 as a multiplet. The two equivalent protons at C-2' are at 2.53 as a singlet, while the two geminal methyl groups at C-3' are at 1.30, also as a singlet. The presence of 3-hydroxy-3-methylbutanoic acid is also confirmed by analysing the mass spectrum. Thus, mass spectrum peaks at m/e 83 $[(\text{Me})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}]^+$, 59 $[\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$, and 55 (C_4H_7 by loss of H_2O and C-1'—2' scission), are diagnostic of the side chain. Obviously, the base peak registered (m/e 228) can be accounted for by the splitting of the ester group followed by the cleavage of two molecules of water. Because of these cleavages, in our experiments, no trapping of the molecular peak M^+ was observed.

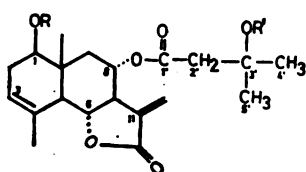
TABLE I. ^1H NMR data* for compounds I, Ia, II and IIa

	I	Ia	II	IIa
H-1	3.68 m	4.93 m	3.62 m	4.80 m
H-3	5.38 m	5.42 m	5.38 m	5.26
H-6	4.07 t $J=11\text{Hz}$	4.05 t $J=11\text{Hz}$	4.23 t $J=11\text{Hz}$	3.99 t $J=11\text{Hz}$
H-8	5.20 m	5.25 m	5.25 m	5.16 m
H-13a	5.60 d $J=3\text{Hz}$	5.59 d $J=3\text{Hz}$	5.50 d $J=3\text{Hz}$	5.36 d $J=3\text{Hz}$
H-13 b	6.14 d $J=3\text{Hz}$	6.14 d $J=3\text{Hz}$	5.97 d $J=3\text{Hz}$	5.96 d $J=3\text{Hz}$
H-14	0.92 s	1.06 s	0.95 s	0.96 s
H-15	1.83 s	1.88 s	1.80 s	1.84 s
H-2'	2.53 s	2.95 s	—	—
C-2'-Me	—	—	1.82 s	1.86 s
H-3'	—	—	6.85 m	6.65 td $J=6\text{Hz}; J=2\text{Hz}$
H-3'-2Me	1.30 s	1.56 s	—	—
H-4'	—	—	4.32 m	4.65 d $J=6\text{Hz}$
Ac	—	1.96 s 2.06 s	—	1.96 s 1.98 s

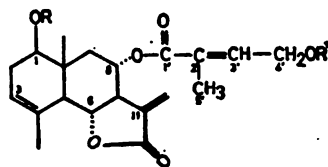
* Spectra of all compounds were taken in deuteriochloroform except for compound II which was taken in deuterioacetone.

It is interesting to note that recently the same acid was found as a constituent of the germacranolide tetrahelin E (isolated as a non-crystalline compound from the species *Tetragonotheca helianthoides* [Compositae]¹²), and this fact further stresses the biogenetic inter-relationship between germacranolides and eudesmanolides.

Although the analysis of spectral data set out above, clearly signalled structure I for beogradolide A, we made an additional effort to gather chemical evidence supporting this structure. Thus, we prepared the 1,3'-diacetate of beogradolide A (I) by the simple heating of I, on a water bath, with acetic anhydride followed by chromatographic purification. The diacetate obtained (Ia) gave the correct elemental analysis, and its ¹H NMR data (see Table I) was in full agreement with the structure proposed (Ia), thus indirectly confirming the structure of beogradolide A (I).



I, R=R'=H BEOGRADOLIDE A
Ia, R=R'=Ac



II, R=R'=H BEOGRADOLIDE B
IIa, R=R'=Ac

The second crystalline product, which we named beogradolide B (II) has the following physical and spectral properties: melting point 165°; specific rotation $[\alpha]_D^{20} +200.6^\circ$ ($c=1$, MeOH); UV spectrum: λ max 209 nm ($\epsilon=17000$). The molecular formula corresponds to $C_{20}H_{26}O_6$.

Similar reasoning was used for arriving at the structure of beogradolide B. Thus, from the ¹H NMR data measured it was evident that the same eudesmanolide skeleton was present as in beogradolide A (I), the only difference being in a side chain in the position at C-8. The new signal at 6.85 (multiplet) was indicative for the proton of a double bond in the side chain, while its position as related to

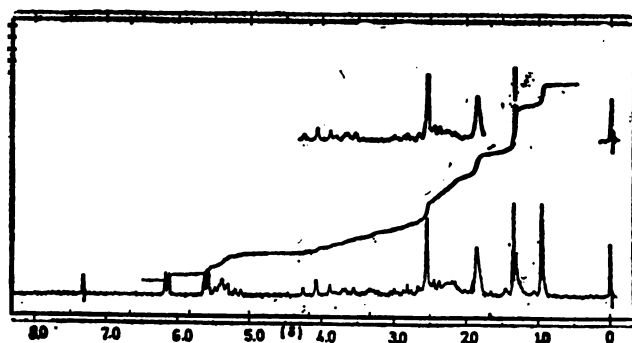


Fig. 1. ¹H NMR-spectrum of beogradolide A (I)

the C-2' methyl group (singlet at 1.82) signals a *trans*-(E)-relationship. The mass spectrum gave a base peak of m/e 99 which explains the nature of the side

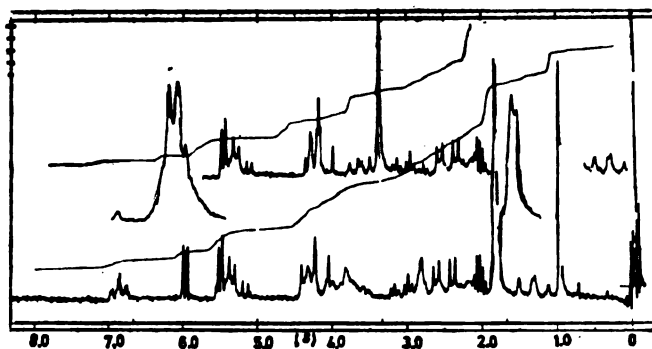


Fig. 2. ^1H NMR-spectrum of beogradolide B (II)

chain moiety $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ [$+\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$]. For similar reasons as in beogradolide A (I), the molecular peak could not be detected.

Although this ester residue [residue of 4-hydroxy-2-methyl-(E)-butenoic acid] has not been insofar found as a constitutive part of the side chain in eudesmanolides, its presence in germacranolides has been reported⁸. Thus, it seems that the results of this paper can be used as additional support for the anticipated precursor role of germacranolides in the biogenesis of eudesmanolides.

Finally, we converted beogradolide B (II) into the 1,4'-diacetate of beogradolide B, by treating II with $\text{Py}/\text{Ac}_2\text{O}$ at room temperature under anhydrous conditions. The diacetate obtained (IIa), in spite of careful chromatographic purification, failed to crystallize but, nevertheless, gave the correct elemental analysis and ^1H NMR data consistent with structure IIa (See Table I).

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Micro-Heiztisch-Boetius melting point apparatus. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer spectrometer, Model 337 (KBr discs or CCl_4 solns.), and UV spectra were taken on a Perkin-Elmer instrument, Model 137. ^1H NMR spectra were measured on a Varian 60 A spectrometer in CDCl_3 using tetramethylsilane (TMS) as the internal standard [chemical shifts are given in ppm (δ) values and the coupling constants in Hz, with the symbols s, d, t, q and m, indicating singlet, doublet, triplet, quartet and multiplet, respectively]. Mass spectra were obtained on a Varian MAT CH-5 instrument. Thin-layer chromatography (TLC) was performed on Silica gel G, the spots being detected by spraying with 50% aq. H_2SO_4 , and heating the glass plates to 100° . Column chromatography was performed on silica gel (0.05–0.2 mm), and elution was effected with petroleum-ether, benzene, chloroform, ether, and their mixtures. Specific rotations were determined in CHCl_3 or MeOH solutions.

The plant species *Tanacetum serotinum* L. (Compositae), collected nearby Beograd (Belgrade) on August 23, 1980, Vaucher No. 230880, was air dried and milled. 7.1 kg of the aerial parts of the plant were dipped into CHCl_3 and left to stand at room temperature for 48 h. After filtration, the CHCl_3 extract was evaporated under reduced pressure, the extraction was repeated and the CHCl_3 extracts were combined. The crude extract (219 g) was dissolved in 600 ml of ethanol under reflux, and 600 ml of hot water was added. To this solution, 100 g of lead (II) acetate were added, dissolved in 80 ml of H_2O and refluxed for 3 h on a water bath, and finally filtered

through Celite. By distillation under diminished pressure the solution was reduced to one half of its original volume and was afterwards extracted with chloroform. After the elimination of CHCl_3 a brown oil remained (38 g) which was chromatographed on a silica gel column (1000 g)¹⁴.

Beogradolide A

Fractions numbered 201–221 (200 ml each), eluted from the column with a benzene-ether (1:1) mixture gave a crystalline substance, m. p. 130° (recrystallized from ether-petroleumether); $[\alpha]_D^{20} + 166.5^\circ$ ($c=1$, CHCl_3); UV(MeOH) λ max.: 207 nm (ϵ 6558). IR(KBr), cm^{-1} : 3530 (tert. OH), 3400 (OH), 1785 (γ -lactone), 1730 and 1210 (ester), 1660 (double bond). ^1H NMR spectrum δ : 0.92 (s) (3, C–10, CH_3); 1.30 (s) (6, C–3', 2 CH_3); 1.83 (s) (3, C–4, CH_3); 2.53 (s) (2, C–2', H); 3.68 (m) (1, C–1, H); 4.07 (t) ($J=11$ Hz) (1, C–6, H); 5.20 (m) (1, C–8, H); 5.38 (m) (1, C–3, H); 5.60 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Hb); 6.14 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Ha). Mass spectrum (MS) (probe) 70 eV, m/e (rel. int.): 264 ($M-100$)⁺ (5), 246 ($M-100-18$)⁺ (30), 228 ($M-100-18-18$)⁺ (100), 83 (30), 59 (50), 55 (33). Analysis. Found: C, 65.97; H, 7.47. Calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (364.44): C, 65.91; H, 7.74%.

Beogradolide B (II)

Fractions numbered 235–255, eluted from the column with the mixture benzene-ether (1:1) gave a crystalline product (from acetone + hexane), melting point 165°; $[\alpha]_D^{20} + 200.6^\circ$ ($c=1$, MeOH); UV(MeOH) λ max: 209 nm ($\epsilon=17000$). IR(KBr), max, cm^{-1} : 3460 (OH), 1750 (γ -lactone), 1720 and 1260 (ester group), 1670 and 1660 (double bond). ^1H NMR (deuteroacetone) δ : 0.95 (s) (3, C–10, CH_3); 1.80 (s) (3, C–4, CH_3); 1.82 (s) (3, C–2', CH_3); 3.63 (m), (1, C–1, H); 4.23 (t) ($J=11$ Hz) (1, C–6, H); 4.32 (m) (2, C–4', 2H); 5.25 (m) (1, C–8, H); 5.38 (m) (1, C–3, H); 5.50 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Ha); 5.97 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Hb); 6.85 (m) (1, C–3' (E) H). MS (probe) 70 eV, m/e (rel. int.): 246 ($M-116$)⁺ (24); 228 ($M-116-18$)⁺ (95); 99 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$)⁺ (100%). Analysis: Found: C, 65.97; H, 7.49. Calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (362.42): C, 66.28; H, 7.23%.

Beogradolide A, 1,3'-diacetate (Ia)

The acetylation of beogradolide A (I) (200 mg) was performed by heating (I) with acetic anhydride (4 ml) for 24 hrs on a water bath. A few drops of water were then added, followed by *n*-heptane to remove the acetic acid. The colourless oil obtained, which solidifies, was dissolved in benzene and the solution was filtered through a silica gel column (20 g). By elution with benzene and evaporation of the solvent *in vacuo*, the pure, glassy oil was finally obtained, which failed to crystallize, and had the following characteristics: $[\alpha]_D^{25} + 157.04^\circ$ ($c=1$, CHCl_3); UV(MeOH) λ max: 206 nm ($\epsilon=4138$). IR(CCl_4), ν max, cm^{-1} : 1780 (γ -lactone), 1750, 1255 (ester), 1660 (double bond). ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.06 (s) (3, C–10, CH_3); 1.56 (s) (6, C–3', 2 CH_3); 1.88 (s) (3, C–4, CH_3); 1.96 (s) (3, acetate); 2.06 (s) (3, acetate); 2.95 (s) (2, C–2', H); 4.05 (t) ($J=11$ Hz) (1, C–6, H); 4.93 (m) (1, C–1, H); 5.25 (m) (1, C–8, H); 5.42 (m) (1, C–3, H); 5.59 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Ha); 6.14 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Hb). MS (probe) 70 eV, m/e (rel. int.): 388 ($M-60$)⁺ (5), 328 ($M-60-60$)⁺ (5), 228 ($M-100-60-60$)⁺ (100), 213 ($M-100-60-60-15$)⁺ (54%). Analysis: Found: C, 64.26; H, 7.27. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (448.51): C, 64.27; H, 7.19%.

Beogradolide B, 1,4'-diacetate

Beogradolide B (II) (200 mg) was dissolved in 4 ml of pyridine, 2 ml of acetic anhydride were added and the solution was left for 48 h at room temperature. After the usual work-up, the diacetate (IIa) was obtained as an oil with the following characteristics: $[\alpha]_D^{25} + 187.22^\circ$ ($c=1$, CHCl_3); UV(MeOH) λ max: 209 nm ($\epsilon=18383$). IR (neat), ν max, cm^{-1} : 1785 (γ -lactone), 1750, 1725 and 1240 (ester), 1660 (double bond). ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.96 (s) (3, C–10, CH_3); 1.84 (s) (3, C–4, CH_3); 1.86 (s) (3, C–2', CH_3); 1.96 (s) (3, acetate); 1.98 (s) (3, acetate); 3.99 (t) ($J=11\text{Hz}$) (1, C–6, H); 4.65 (d) ($J=6\text{Hz}$) (2, C–4', H); 4.80 (m) (1, C–1, H); 5.16 (m) (1, C–8, H); 5.26 (m) (1, C–3, H); 5.36 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Ha); 5.96 (d) ($J=3\text{Hz}$) (1, C–13, Hb); 6.65 (td) ($J=6\text{Hz}$ and $J=2\text{Hz}$) (1, C–3', H). MS (probe), 70 eV, m/e (rel. int.): 446 (M)⁺ (1), 386 ($M-60$)⁺, 228 ($M-60-158$)⁺ (100), 223 ($M-60-158-15$)⁺ (49%). Analysis: Found: C, 64.44; H, 7.00. Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (446.49): C, 64.56; H, 6.77%.

★

Acknowledgment. The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts and to the Serbian Research Fund for financial support. They thank Mrs. R. Tasovac for the analysis and the botanist Ž. Joksimović for selecting the species of *Tanacetum serotinum* L. (Compositae).

ИЗВОД

СЕСКВИТЕРПЕНСКИ ЛАКТОНИ ИЗ ДОМАЋЕ БИЉНЕ ВРСТЕ *TANACETUM SEROTINUM* L. (COMPOSITAE)

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ, МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

и

НИКОЛ . РИСТИЋ

Одсек за прехрамбену технологију, Пољопривредни факултет Универзитета у Београду, Земун, Београд

Два нова сесквитерпенса лактона еудесманског типа, које смо назвали београдолид А (I) и београдолид В (II), изоловани су и идентификовани из домаће биљне врсте *Tanacetum* (*Chrysanthemum*) *serotinum* L. (Compositae) убрале у околини Београда. Структуре и конфигурације ових производа одређене су на основу проучавања инфрацрвених и ултраљубичастих спекатра, и нарочито тумачењем ^1H NMR спектара ових производа. Даљи докази о конфигурацији ових производа прикупљени су проучавањем реакције ацетиловања. Оба лактона (I) и (II) естерификована су у положају C-8, и то производ (I) са 3-хидрокси-3-метил-бутановом киселином а производ (II) са 4-хидрокси-2-метил-(Е)-2-бутеновом киселином, и садрже α -метилен- γ -лактонски прстен, за који се зна да може давати антиканцерогене особине једињењима у којима се налази.

(Примљено 10. новембра 1981)

REFERENCES

1. R. Hegnauer, „*Chemotaxonomie der Pflanzen*“, Band 3, Birkhauser Verlag, Basel und Stuttgart 1964, pp. 484–527
2. A. Romo de Vivar, H. Jimenez, *Tetrahedron*, **21**, 1741 (1965).
3. J. Romo, A. Romo de Vivar, R. Trevino, P. Joseph Nathan, E. Diaz, *Phytochemistry*, **9**, 1615 (1970)
4. R. W. Doskotch, F. S. El-Ferally, *Can. J. Chem.*, **47**, 1139 (1969)
5. R. W. Doskotch, F. S. El-Ferally, Ch. D. Hufford, *Ibid.*, **49**, 2103 (1971)
6. Z. Samek, M. Holub, H. Grabarczyk, B. Drożdż, V. Herout, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **38**, 1971 (1973)
7. Z. Samek, H. Holub, E. Bloszyk, B. Drożdż, V. Herout, *Ibid.*, **40**, 2677 (1975)
8. W. Herz, R. P. Sharma, *J. Org. Chem.*, **41**, 1015 (1976)
9. A. I. Yunusov, Sh. Z. Kasimov, F. P. Sidiyakin, *Khim. Prir. Soedin.*, 309 (1976)
10. A. I. Yunusov, Sh. Z. Kasimov, F. P. Sidiyakin, *Ibid.*, 261 (1976)
11. F. Bolmann, A. Suwita, A. A. Natu, H. Czerson, A. Suwita, *Chem. Ber.*, **110**, 3672 (1977)
12. F. C. Seaman, N. H. Fischer, *Phytochemistry*, **19**, 583 (1980)
13. M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović, D. Jeremić, *Glasnik Hem. društva Beograde*, **42**, 639 (1977), and references therein;
14. T. A. Geissman R. Turley, *J. Org. Chem.*, **29**, 2553 (1965)
15. W. Stöcklin, T. G. Waddell, T. G. Geissman, *Tetrahedron*, **26**, 2397 (1970)
16. J. H. Brewster, *Ibid.*, **13**, 106 (1961), and references therein
17. A. Horeau, H. B. Kagan, *Ibid.*, **20**, 2431 (1964).

AN ALTERNATIVE SYNTHESIS OF 3 β -ACETOXY-17-PICOLINYLIDENE-5-ANDROSTEN-16-ONE

DUŠAN A. MILJKOVIĆ and KATARINA M. GAŠI

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, Veljka Vlahovića 2,
YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

(Received 12 November 1981)

3 β -Hydroxy-16-oximino-5-androsten-17-one (2), obtained in the usual way (from dehydroepiandrosterone 1), has been converted into 3 β -hydroxy-5-androsten-16,17-dione (3) by treating 2 with sodium bisulphite in aq. acetic acid. By heating 3 in a mixture of acetic anhydride and pyridine at 100°, 3 β ,16-diacetoxy-androsta-5,15-dien-17-one (4) was obtained. The same compound (4) was prepared directly from 2, without isolating the intermediately formed 3 (in this case pyridine was replaced by sodium acetate). Addition of α -picolyl-lithium (in a mixture of ether and THF at -15°) to the 17-oxo group of 4 has afforded 3 β ,17 β -dihydroxy-17 α -picolyl-5-androsten-16-one (5) from which the isomeric 3 β -acetoxy-17-picolinyldiene-5-androsten-16-ones (6 and 7) were prepared according to a known procedure¹.

In our previous paper¹ a synthetic method for preparing the isomeric 3 β -acetoxy-17-picolinyldiene-5-androsten-16-ones (6 and 7), starting from dehydroepiandrosterone (1), has been described. The second step of this synthesis¹ involved obtaining 3 β ,17 β -dihydroxy-16-oximino-17 α -picolyl-5-androsten which, upon hydrolysis of the 16-oximino-function to the corresponding 16-keto-group, underwent the Beckmann fragmentation reaction as well, thus considerably decreasing the yield of the wanted 3 β ,17 β -dihydroxy-17 α -picolyl-16-keto-5-androsten (5).

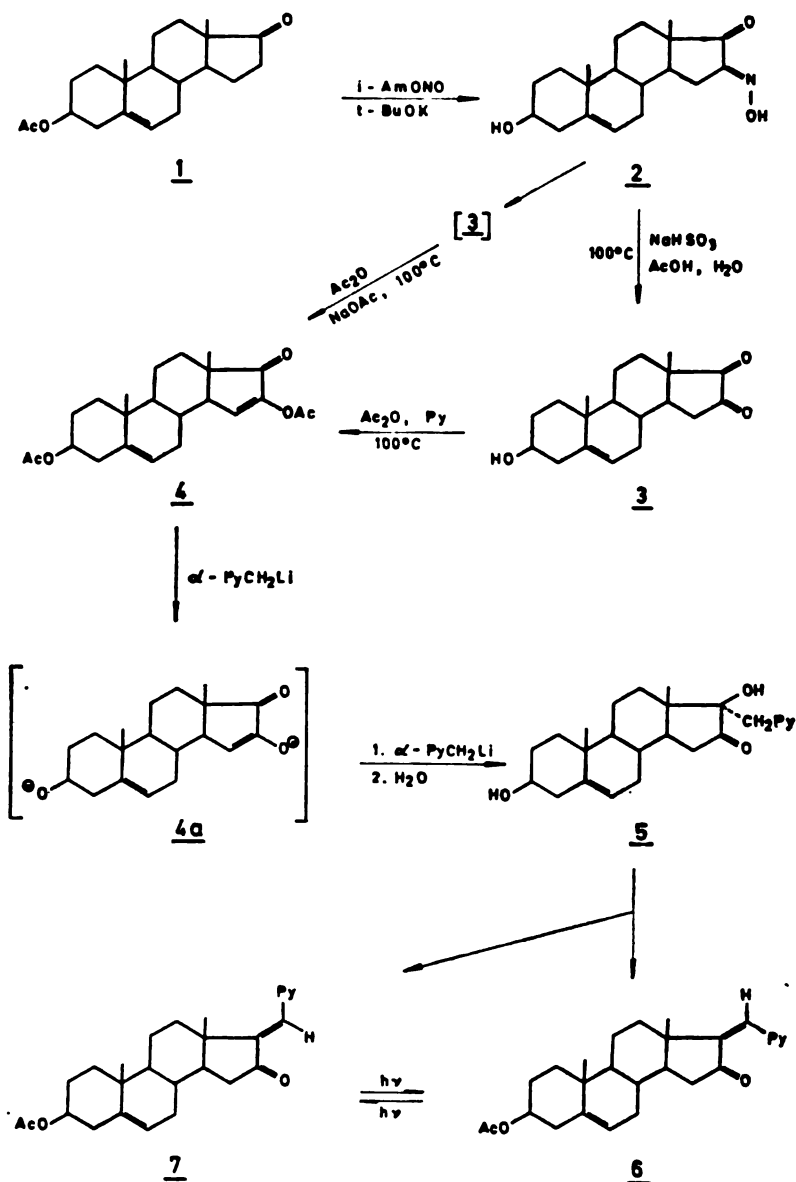
In the present work, in order to overcome these difficulties, we have considerably modified the described synthesis¹, starting again from dehydroepiandrosterone (1). Scheme I represents our new alternative approach to the isomeric ketones 6 and 7.

In this case, too, the first step consisted of preparing the intermediate 2 from dehydroepiandrosterone (1)¹. The newly worked out synthesis starts with the second step which involves the preparation of 3 β -hydroxy-5-androsten-16,17-dione (3).

The compound 3 had earlier been prepared by Thal and Gastambide² in two steps (by a reduction of the oximino-ketone 2 into the corresponding ketol, with Zn in AcOH, followed by an oxidation of the intermediately formed ketol with Cu(OAc)₂ in methanol, whereupon 16,17-diketone 3 was finally obtained). Their attempt² to convert the 16-oximino-group of 2 to the corresponding 16-keto-function, by using known mild methods³⁻⁶, had failed. In their case, even the mildest possible Huffman method was not successful².

In this work, however, we were able to prepare the wanted diketone 3, in a single step, by using a modified Huffman procedure. The yield of 3 β -hydroxy-5-androsten-16,17-dione (3) was cca 50%. As the spectroscopic data for 3 had not been given in the chemical literature (probably due to the relative instability

of 3), we confirmed the structure of 3 by the corresponding UV, IR, NMR and M-spectra, as well as by a satisfactory elemental microanalysis (see Experimental part).



Scheme 1

The further and crucial idea of this synthetic approach was finding out a convenient method to differentiate the two carbonyls in 3. Namely, it is obvious that the 16-keto-group could be enolized (due to the presence of the two vicinal

H-atoms at the C-15) and thus protected. On the contrary, the 17-keto-group can *not* be enolized, and thus will remain reactive towards an organolithium reagent. This simple consideration led us to an idea to protect the 16-keto-group through the formation of the corresponding 16-enol-acetate-function. In this way we would indirectly protect the 16-carbonyl group from an attack of α -picolyl-lithium (see the postulated intermediate *4a*, scheme I). For that purpose, we have succeeded to convert 3 β -hydroxy-5-androsten-16,17-dione (*3*) to 3 β ,16-diacetoxy-5,15-androstadien-17-one (*4*) by heating *3* in a mixture of acetic anhydride and pyridine at 100°. The enol-acetate *4* was also directly prepared from the oximino-ketone *2*, without isolating the intermediately formed 16,17-diketone *3*, in which case pyridine was replaced by sodium acetate.

The IR spectrum of *4* shows a characteristic intense band at 1770 cm⁻¹ corresponding to the carbonyl group of the 16-enol-acetate function. The 17-oxo group appears at 1725 cm⁻¹ (a conjugated five-membered ketone). The band at 1620 cm⁻¹ corresponds to the C₁₅=C₁₆ double bond. In the NMR spectrum there appears a characteristic singlet at 2.25 ppm and a doublet at 7.1 ppm corresponding to the C₁₆-OAc group and to the vinyl- C(15)-H atom.

A successful and a very selective addition of α -picolyl-lithium to the 17-keto group of 3 β ,16-diacetoxy-5,15-androstadien-17-one (*4*) has been carried out in ether-THF at -15° (most probably via the intermediately formed enolate anion *4a*), whereupon 3 β ,17 β -dihydroxy-17 α -picolyl-5-androsten-16-one (*5*) was isolated as the only reaction product.

The structure of the reaction product *5* has been confirmed by the corresponding IR, NMR and M-spectra, as well as by the mixed melting point with an authentic sample of *5* made by the previously described procedure¹. The compound *5* was finally converted to the mixture of isomeric ketones *6* and *7*, in boiling acetic anhydride, as previously described¹.

As there was a theoretical possibility that α -picolyl-lithium could selectively be added to the 17-keto group of *3*, enolizing at the same time the 16-keto group (with formation of *4a*), we considered worthwhile an attempt to react *3* directly with α -picolyl-lithium in ether-THF at -15°. On the other hand it was equally possible that α -picolyl-lithium would be added to both 16- and 17-carbonyl-functions thus affording the mixture of stereoisomeric bis-addition-products.

An adequate experiment was carried out, whereupon a complex reaction mixture resulted consisting of mainly three addition products, none of these was identical with the expected product *5*, according to IR spectra and TLC. Further investigation of these products has not been performed, since our primary interest was a rational synthesis of *5*.

EXPERIMENTAL

IR bands are given in cm⁻¹ (recorded with a Perkin-Elmer 457 IR spectrophotometer); chemical shifts are given in ppm values; symbols s, d, t, q and m denote singlet, doublet, triplet, quartet and multiplet (NMR spectra were recorded with a Varian 60 A); mass spectra were taken with a Varian CH-5 (first number denotes the *m/e* value, and the ion abundances are given in parentheses); UV spectra were recorded with a Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena, German D. R. at room temperature. Melting points were determined with a Büchi SMP-20 and were not corrected.

3 β -Hydroxy-5-androsten-16,17-dione (3)

3 β -Hydroxy-16-oximino-5-androsten-17-one¹ (2) (0.951 g; 3 mmol) is heated in glacial acetic acid (36 cm³), at 100°, with anh. NaHSO₃ (9 g; 86.5 mmol) until the evolution of SO₂ ceases. Water (9 cm³) is then added and heating is continued for another 45–60 min. The reaction mixture is diluted with water (cca 500 cm³) and the by-products are extracted with ether (150 cm³). The clear yellow aqueous layer is neutralized with solid NaHCO₃, then saturated with NaCl and extracted several times with CHCl₃. The yellow CHCl₃ extract is dried with anh. Na₂SO₄. After the removal of the drying agent and solvent a yellow crystalline product remained (0.46 g; 50%), which upon recrystallization from acetone-hexane melted at 185–190°. IR spectrum: 3400, 1750, 1050 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 1.05 (s, 6H), 3.2–3.9 (1H), 5.4 (d, 1H); mass spectrum *m/e*: 302 (M⁺, 33), 232 (100), 214 (41), 199 (35), 105 (30), 91 (331); UV spectrum (EtOH, EtONa): $\lambda_{\max}$ 311–314 nm. (Calculated for C₁₉H₂₈O₃ · 1/2 H₂O: C, 73.31, H, 8.68. Found: C, 72.94, H, 8.30).

3 β ,16-Diacetoxy-5,15-androstadien-17-one (4)

Procedure A. 3 β -Hydroxy-5-androsten-16,17-dione (0.336 g; 1.112 mmol) is dissolved in pyridine (16.5 cm³) and acetic anhydride (16.5 cm³) and the resulting solution is heated at 100° for 45 min. The reaction is stopped by pouring the reaction mixture into water, and upon acidification with HCl (1:1) to pH = 1, the reaction product is extracted several times with ether. The combined ether extract is washed with saturated aq. NaHCO₃ and then dried with anh. Na₂SO₄. After removal of the drying agent and solvent the crude product 4 is obtained (0.304 g). Chromatography on a column of silica gel (20 g; benzene-ethyl acetate 9:1) afforded the pure product 4 (0.199 g). Crystallization of 4 from acetone-hexane afforded the pure crystalline product 4, m. p. 159° (150 mg, 34%). Repeated chromatography on silicagel and recrystallization from acetone-hexane afforded the analytical sample of 4, m. p. 162°. IR spectrum: 3075, 1770, 1725, 1620, 1250, 1200, 1030, 1018 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 1.1 (s, 3H), 1.2 (s, 3H), 2.0 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 4.3–4.9 (1H), 5.5 (d, 1H), 7.1 (d, 1H); Mass spectrum *m/e*: 326 (M⁺-CH₃COOH; 89), 311 (30), 284 (73), 160 (41), 145 (76), 105 (40), 81 (45), 43 (100); The UV spectrum (EtOH): $\lambda_{\max}$ 239 nm. (Calculated for C₂₃H₃₀O₅; C, 71.48, H, 7.82. Found: C, 71.31, H, 7.77).

Procedure B. 3 β -Hydroxy-16-oximino-5-androsten-17-one (2) (0.951 g; 3 mmol) is heated in glacial acetic acid (36 cm³) at 100° with anh. NaHSO₃ (9 g; 86.5 mmol) until the evolution of SO₂ ceases. Water (9 cm³) is then added and the reaction mixture is slowly concentrated in vacuum at 90° during the next 45–60 min, whereupon the reaction is finished and the solvents are removed. The solid residue is dissolved in acetic anhydride (50 cm³) and the solution is kept at 100° for 30–40 minutes. Water (200 cm³) is then added and the crude 4 is extracted with ether from neutralized (NaHCO₃) solution. The ether extract dried with anh. Na₂SO₄ and the drying agent and the solvent are then removed. The crude product 4 (0.965 g) is chromatographed on silicagel (25 g; benzene-ethyl acetate, 9:1), whereupon an oily yellow product is obtained (0.565 g). Upon recrystallization the pure crystalline 4 is obtained; mp 153° (0.511 g; 43%). The analytical sample is obtained by repeated chromatography and recrystallization from acetone-hexane (m. p. 162°).

3 β ,17 β -Dihydroxy-17 α -picolyl-5-androsten-16-one (5)

Lithium (0.386 g; 56 mmol) cut in small pieces is added to abs. ether (40 cm³), followed by the gradual addition of dry bromobenzene (3 cm³; 28.7 mmol). The mixture is intensively stirred at room temperature in an atmosphere of hydrogen or nitrogen. After the lithium has reacted (1–2 h), α -picoline (3 cm³, 31 mmol) is added and stirring in inert atmosphere is continued for another hour. To the thus obtained dark red solution of α -picolyl-lithium, 3 β ,16-diacetoxy-5,15-androstadien-17-one (4) (0.222 g; 0.56 mmol) dissolved in dry THF (20 cm³) is slowly added at –15°. The reaction mixture is left at room temperature overnight, diluted with water (500 cm³) and extracted with ether. Upon usual work up and the removal of traces of α -picoline by codistillation with toluene in vacuum, the crude 5 (1.09 g) is obtained. Chromatography on silicagel (30 g; benzene ethyl acetate 2:1) afforded the pure product 5 (0.140 g). Repeated chromatography and double recrystallization from ethyl acetate-hexane afforded the crystalline product 5, m. p. 190° (0.058 g; 26%). The analytical sample of 5, m. p. 194°, is obtained by double recrystallization from ethyl acetate.

★

The authors are grateful to the Regional Scientific National Fund of SAP Vojvodina for supporting this work.

ИЗВОД

АЛТЕРНАТИВНА СИНТЕЗА 3 β -АЦЕТОКСИ-17-ПИКОЛИНИЛИДЕН-5-АНДРОСТЕН-16-ОНА

ДУШАН А. МИЉКОВИЋ и КАТАРИНА М. ГАШИ

Институт за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Новом Саду, В. Влаховића 2, 21000 Нови Сад

3 β -Хидрокси-16-оксимино-5-андростен-17-он (2), добивен на уобичајени начин (из дехидроепиандростерона 1), преведен је у 3 β -хидрокси-5-андростен-16,17-дион (3) третирањем 2 с натријум бисулфитом у воденој сирћетној киселини. Загревањем 3 у смеси анхидрида сирћетне киселине и пиридина на 100°, добивен је 3 β ,16-диацетоксиандроста-5,15-диен-17-он (4). Исто једињење (4) добивено је директно из 2, без изоловања интермедијерно створеног 3, (у овом случају пиридин је замењен натријум ацетатом). Адиција α -пикопил-литијума (у смеси етра и THF) на -15° на 17-оксо-гупу једињења 4 дала је 3 β ,17 β -дихидрокси-17 α -пикопил-5-андростен-16-он (5) из кога су изомерни 3 β -ацетокси-17-пикопил-нид-5-андростен-16-они (6 и 7) добивени према већ разрађеном поступку¹.

(Примљено 12. новембра 1981)

REFERENCES

1. D. Miljković, K. Gaši, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **46**, 263 (1981)
2. C. Thal, B. Gastambide, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 1222 (1966)
3. C. F. Koelsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1640 (1943)
4. E. B. Hershberg, *J. Org. Chem.*, **13**, 542 (1948)
5. S. G. Brooks, R. M. Evans, G. F. M. Green, I. S. Hunt, A. G. Long, B. Mooney, L. J. Wyman, *J. Chem. Soc.*, 4614 (1958)
6. D. H. R. Barton, I. M. Beaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4083 (1961)
7. M. N. Huffman, *J. Biol. Chem.*, **167**, 273 (1947).

ОДРЕЂИВАЊЕ КОНФОРМАЦИЈЕ ПОЛИМЕРНИХ НИЗОВА ПРИМЕНОМ МЕТОДЕ МОНТЕ КАРЛО

МИРЈАНА БУРИЋ, МИОДРАГ НОВАКОВИЋ, БОРИСЛАВ МАРКОВИЋ и
ЗОРАН ПЕТРОВИЋ

Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад

(Примљено 10. јуна 1981; ревидирано 20. новембра 1981)

Предложено је неколико алтернативних модела полимерних низова (пре свега полиметиленског типа), чијим се решавањем одређује њихова највероватнија конформација. Принцип одређивања је стерно размештање атома главног низа на крајевима изводница конуса формираних око претходних C—C веза, у складу са претходно усвојеним ограничењима. Резултати добијени решавањем модела упоређени су са експериментално одређеним (преузетим из литературе). Постигнуто је задовољавајуће слагање.

Једна од значајних карактеристика полимерног ланца је његова способност да у простору заузме огроман број конформација, у зависности од стерног распореда његових честица.

Позната је примена процедуре Монте Карло, посебно у последње време, на одређивање конформације полимерних низова, јер она по својим карактеристикама веома успешно симулира стерно размештање атома главног низа, као и његове особине¹⁻⁵.

У овом раду Монте Карло техника је примењена на специфичан начин, који омогућава веома једноставну нумеричку процедуру, а у зависности од постављених ограничења и броја поновљених прорачуна, утврђена конформација се веома приближава склупчаном, реалном или потпуно истегнутом молекулу транс-форме.

Из чињенице да су између веза C-атома ланца (дужине L) углови фиксни, произилази општи принцип међусобног везивања атома: правац сваке везе у простору увек се поклапа са правцем изводнице конуса, чија је висина колинеарна са правцем претходне везе. У складу са поменутим ограничењима анализирано је неколико алтернативних модела:

1. Положај атома у простору одабира се случајно, тако да су сви правци, колинеарни са изводницом конуса, једнако вероватни;

2. Положај атома одабира се на претходно формулисаном принципу, уз додатно ограничење да једном запоседнут простор не може бити поново заузет. Оба наведена случаја спадају у моделе полимерних низова са неограниченом могућношћу унутрашње ротације;

3. Унутрашња ротација се ограничава, а на основу познатог податка о углу (угловима), одређеном помоћу потенцијала унутрашње ротације, налази се оптимално растојање између i -тог и $i+3$ -ћег C-атома.

Положај атома у простору одређује се на основу принципа израженог у претходној алтернативи, али у складу са ограничењем (растојањем) формулисаним у претходном ставу;

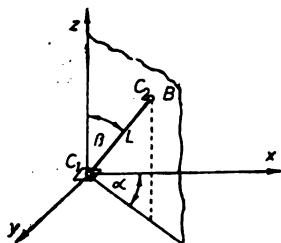
4. При одређивању положаја атома ланца значајно се ограничава унутрашња ротација, што води ка максималној дужини низа, карактеристичној за велику већину молекула у кристалном стању. Ограничење које се намеће при нумеричком одређивању дужине низа је: вероватније је дуже растојање $C_i C_{i+3}$ од краћег.

Опредељивање за наведене алтернативе омогућава нумеричко одређивање дужине полимерног низа у два екстремна случаја, када је унутрашња ротација неограничена и када је значајно ограничена.

За одређивање димензија полимерног низа у осталим случајевима неопходно је познавати углове унутрашње ротације, тј. унутрашње-ротационе потенцијале. На основу података о потенцијалима утврђују се статистичке тежине појединих могућих положаја и процењује могућност да се успостави одређено стање.

ПОСТУПАК ОДРЕЂИВАЊА

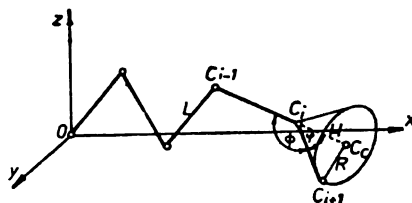
Због поједностављења поступка одређивања просторног распореда атома у низу полази се од претпоставке да се први атом налази у координатном почетку (сл. 1). Псеудослучајни правац прве валенце одређује се постављањем



Слика 1 Figure

Започињање полимерног низа

Initiation of the polymer chain



Слика 2 Figure

Полимерни низ са назначеним основним геометријским параметрима

Polymer chain with indicated geometrical parameters

нормалне равни (B) на елементарну површину у координатном почетку (у $z=0$ равни) тј. генерисањем псеудослучајног броја (угла) у интервалу од 0 до 2π : $y = \tan(R_\alpha 2\pi) x$.

Псеудослучајним избором броја $R_{\cos \beta}$ фиксира се правац прве везе у простору. На овај начин обезбеђује се потпуна случајност у одабирању правца везе. Закључак произилази из дефиниције просторног угла^{6,7}.

Координате другог атома низа одређују се применом једноставних геометријских релација (сл. 1), из којих следи:

$$x_2 = L \cos \alpha (1 - \cos^2 \beta)^{1/2}, \quad y_2 = L \sin \alpha (1 - \cos^2 \beta)^{1/2} \quad \text{и} \quad z_2 = L \cos \beta.$$

Процедура се наставља одређивањем положаја (координата) осталих атома низа.

У циљу дефинисања основних параметара полимерног ланца замислимо један од могућих (сл. 2). Проблем се састоји у одређивању изводнице конуса, т. ј. правца везе следећег атома у простору, односно треба утврдити координате тачке C_{t+1} на кружници базе конуса, тако да сви правци буду једнако вероватни, а на основу претходно одређених координата C_{t-1} и C_t -те тачке у простору.

Из познатих података могу се одредити величине радијуса и висине $R=L \sin \varphi$ односно, $H=L \cos \varphi$, где је φ комплемент угла Φ .

Сада се, на врло једноставан начин, могу одредити координате центра базе конуса, који лежи у продужетку $C_{t-1}C_t$ везе

$$x_c = x_t + H/L (x_t - x_{t-1})$$

$$y_c = y_t + H/L (y_t - y_{t-1})$$

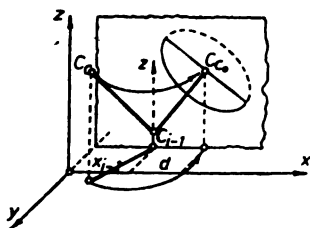
$$z_c = z_t + H/L (z_t - z_{t-1})$$

Следећи корак у поступку је псеудослучајни избор тачке на кружници, што је могуће учинити на низ начина. Овде се предлаже ротација базиса и $C_{t-1}C_c$ дужи око локалне z -осе (тако да z -координате свих тачака остају константне) и пројектовање $C_{t-1}C_c$ и дијаметра круга у пуној дужини у $y_{t-1} = \text{const}$ равни. Ротацијом се знатно поједностављује решавање проблема у простору, који се своди на линеарне алгебарске једначине.

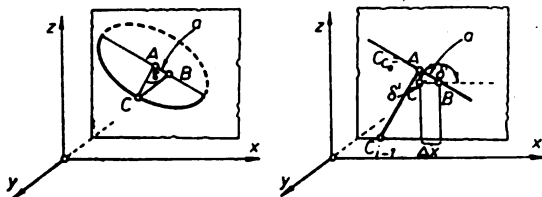
Са сл. 3 је очигледно да координате ротираног центра $(C_c)_0$ износе:

$$(x_c)_0 = x_{t-1} + [(x_{t-1} - x_c)^2 + (y_{t-1} - y_c)^2]^{1/2} = x_{t-1} + d, (y_c)_0 = y_{t-1} \text{ и } (z_c)_0 = z_c.$$

Псеудослучајност избора тачке на ротираној кружници обезбеђује се генерисањем следећег случајног броја и његовом екстензијом на пун круг $(0-2\pi)$: $\gamma = R_\gamma 2\pi$.



Слика 3 Figure
Ротација око локалне z -осе
Rotation about the z axis



Слика 4 Figure
Одређивање координате случајне тачке на ротираној кружници
Determination of the random point on the rotation circle

Дакле, формирањем угла γ у равни круга врши се избор тачке $(C_{t+1})_0$ у ротираном положају.

Из троуглова ABC и ABD (први у равни базиса, а други у $y_{t-1} = \text{const}$ равни), приказаних на сл. 4, одређује се x -координата ротираног атома.

$$\cos \varepsilon = (x_c - x_{t-1}) / [(x_c)_0 - x_{t-1}] \quad (4)$$

односно,

$$\sin \eta = [(y_{t+1})_0 - y_{t-1}] / D. \quad (5)$$

где D представља растојање између C_{t+1} тачке у обореном и реалном положају, тј. радијус ротације:

$$D^2 = [(x_{t+1})_0 - x_{t-1}]^2 + [(y_{t+1})_0 - y_{t-1}]^2. \quad (6)$$

Коначно, применом релација (4), (5) и (6), као и једначине за комплексне тригонометријске функције ($\sin \varepsilon$, односно $\cos \eta$) добија се:

$$x_{t+1} = x_{t-1} + D(\cos \varepsilon \cos \eta - \sin \varepsilon \sin \eta),$$

$$\text{тј. } y_{t+1} = y_{t-1} + D(\sin \varepsilon \cos \eta + \cos \varepsilon \sin \eta).$$

Како се x -координата при овој ротацији не мења, она остаје: $x_{t+1} = (x_{t+1})_0$.

Тиме је завршен избор и детерминисање положаја C_{t+1} атома у простору. Описани поступак понавља се много пута, за сваки атом понаособ, али у складу са претходно формулисаним ограничењима.

НУМЕРИЧКО РЕШАВАЊЕ ПРОБЛЕМА

Предложена процедура Монте Карло демонстрирана је нумерички преваходно на примеру полиметиленског низа, мада су и поступак и програм општег карактера и могуће их је, уз незнатне допуне у смислу идентификације атома и коришћења одговарајућих података за дужине веза и углове међу њима, као и обезбеђење свих потребних података везаних за унутрашњу ротацију око $C-C$ везе, применити и на друге полимерне материјале (углавном са симетричним низовима) укључујући и хетероугљеничне ланце.

Поступак нумеричког одређивања конформације приказан је на уопштеном алгоритму на сл. 6.

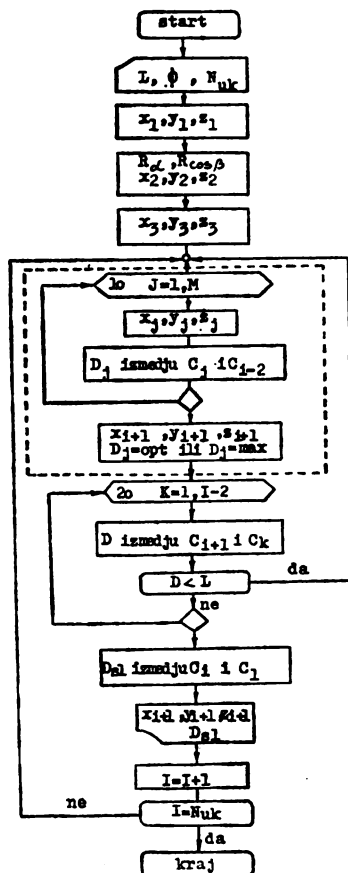
Заједничке целине за све предложене алтернативе су: 1) смештање првог атома у координатни почетак, 2) одређивање положаја другог атома, 3) одређивање положаја трећег и осталих атома и 4) израчунавање растојања између слободних крајева низа.

Ако се поступак одређивања конформације води према развијеном моделу, уз усвајање фиксне дужине $C-C$ веза и углова међу њима, као јединих ограничавајућих фактора, настаје алгоритам утврђивања стерног распореда главног низа према првој, најнереалнијој алтернативи.

По другој варијанти простор који је већ запоседнут није могуће заузети новим атомом, те је потребно утврдити растојање између управо дефинисаног и осталих, претходно размештених, атома (циклус 20), што подразумева „памћење“ конформације полимера у целини. Уколико је оно веће од дужине $C-C$ везе установљени положај је могућ, у противном, предложено решење се одбацује и поступак понавља. Објашњење потребе за увођењем наведеног услова је једноставно. Како је радијус сваког C -атома око 0,077, а дужина $C-C$ везе 0,154 nm⁸, следи да се парови атома у главном низу међусобно додирују. Може се, дакле, закључити да свако приближавање C -атома на

растојање краће од дужине везе подразумева задирање у већ запоседнут простор.

Трећа алтернатива у поступку одређивања конформације проширена је циклусом 10, унутар кога се утврђује положај C_{i+3} на основу претходно одређених положаја C_i , C_{i+1} и C_{i+2} атома, а на такав начин да унутрашња ротација око C—C везе буде адекватно обухваћена. Ово ће у даљем тексту бити детаљније објашњено.



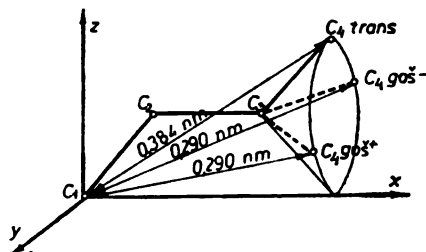
Слика 6 Figure

Општи алгоритам нумеричког одређивања конформације

The general computational algorithm

Велика већина полимерних низова се у сваком тренутку налази у конфигурацијама у интервалу $\pm 20^\circ$ у близини једног од минимума потенцијалне енергије (карактеристичне за углове унутрашње ротације око сваке C—C везе). Може се, дакле, претпоставити да се сваки полимерни молекул налази у неком од дискретних стања, која се поклапају са потенцијалним минимумима^{8,9}.

Тако се за полиметилenske низове врло јасно разликују три дискретна стања: транс, гош⁺ и гош⁻. Она су графички приказана на сл. 7, при чему су наведена и карактеристична растојања (оптималне дужине). Са сл. 7 је очигледно да је оптималним названо растојање између C_t и C_{t+3} атома, који имају такав међусобни положај да унутрашње-ротациони углови последњег одговарају минимумима потенцијално енергије ($\rho_1=0^\circ$, $\rho_{2,3}=\pm 120^\circ$).



Слика 7 Figure

Оптималне дужине за полиметиленски низ
Optimal lengths of the polymethylene chain

Статистичка тежина успостављања транс положаја једнака је јединици, што произилази из израза^{1,8}: $\sigma = \exp(-E/RT)$ (за $E=0$, $\sigma=1$) и конвенције да се потенцијална енергија карактеристична за транс облик сматра нулом (референтна вредност). Из исте релације следи да ће статистичка тежина типична за гош⁺ и гош⁻ стање износити $\sigma=0,54$ (у условима θ температуре, тј. 413 K).

Потребно је поменути да се гош⁺ и гош⁻ облици не разматрају међусобно независно, јер се утврђивање могућег положаја C—C везе постиже генерисањем псеудослучајног броја (угла у интервалу од $0-2\pi$), те је једнако вероватно да се у том избору појави угао $+120^\circ$ као и -120° .

Ако се, сада, стерно размештање C-атома главног ланца води тако да се растојање $C_t C_{t+3}$ од 0,384 nm у односу на друго могуће од 0,290 nm одабира у сразмери: 48% : 52% [што следи из односа статистичких тежина: $1/(2 \times 0,54)$], постиже се конформација блиска реалном молекулу.

У нумеричкој процедури проблем се решава на тај начин што се (унутар циклуса 10) генерише M (псеудослучајних) углова γ у интервалу од $0-2\pi$ (у ротираном положају кружнице, на сл. 4). Помоћу ових углова одређују се координате одговарајућих тачака на кружници (нпр. тачака C на сл. 4), у ротираном и реалном положају, и коначно свих M растојања између C_j ($j=1, M$) и C_{t-3} атома.

Од добијених C_j тачака (као положаја следећег C-атома у главном низу) усваја се она која обезбеђује растојање C_1-C_4 најприближније оптималном, које сваки други пут износи 0,384, односно 0,290 nm (будући да је вероватноћа приближно 50% : 50%).

На овај начин постиже се ефекат сличан дискретизацији помоћу специфицираних углова ротације (ρ_i), предложеној још од стране Волкенштеина¹¹, а затим одређивању статистичких тежина могућих положаја и у складу с њима избору највероватније конформације.

Међутим, са аспекта аналитичке геометрије, одређивање положаја на бази оптималне дужине много је једноставније од решавања пресека кружнице (базе конуса произвољно оријентисаног у простору) и равни копланарне са његовом висином, а под углом ρ у односу на референтни положај ($\rho=0$ за транс-облик).

Коначно, последња варијанта омогућава¹(у циклусу¹⁰) избор низа алтернативних валенци (изводница конуса) и одређивање за ону која подразумева највеће растојање између i -тог и $i+3$ -ћег C-атома. Ова интервенција обезбеђује транс-облик четворочланим фрагментима низа и води ка „истезању“ молекула.

Одређивање ове екстремне конфигурације има за циљ, пре свега, верификацију исправности модела и процедуре, на бази поређења овако добијених резултата са једноставно израчунатим за копланаран молекул. Предложена алтернатива може бити од значаја за утврђивање конформације веома уређених кристалних полимера, посебно на ниским температурама.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Резултати су били изражени у виду координата тачака (C-атома) у тродимензионом простору, а крајњи циљ је одређивање растојања између слободних крајева низа.

Поређење резултата, добијених решавањем алтернативних модела, на примеру полиметилена, приказано је на сл. 8, где су приказане функционале везе

$$D_{s1}=1,283 \ n^{1/2} \ 10^{-10} \text{ [m]} \text{ из Монте Карло методе} \quad (7)$$

$$D_{s1}=1,770 \ n^{1/2} 10^{-10} \text{ [m]} \text{ из Монте Карло методе} \quad (8)$$

$$D_{s1}=2,180 \ n^{1/2} 10^{-10} \text{ [m]} \text{ из Taylor-овог израза} \quad (9)$$

$$D_{s1}=3,800 \ n^{1/2} 10^{-10} \text{ [m]} \text{ из Монте Карло методе} \quad (10)$$

$$D_{s1}=3,520 \ n^{1/2} 10^{-10} \text{ [m]} \text{ из Монте Карло методе} \quad (11)$$

$$D_{s1}=24,5 \ n^{1/2} 10^{-10} \text{ [m]} \text{ из Монте Карло методе} \quad (12)$$

$$D_{s1}=32,2 \ n^{1/2} 10^{-10} \text{ [m]} \text{ аналитички одређено} \quad (13)$$

Треба напоменути да су константе у овим корелацијама одређене методом најмањих квадрата одступања репрезентативних тачака од корелационе криве

$$k = \frac{\sum_{i=1}^m (D_{si})_i n_i}{\sum_{i=1}^m n_i}$$

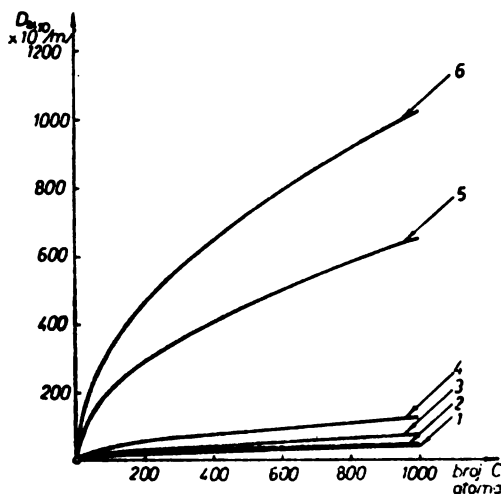
док је Taylor-ова релација:

$$D_{si}^2 = n L^2 \frac{1 + \cos \varphi}{\varphi - \cos \varphi} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$$

трансформисана за случај неограничене унутрашње ротације ($\eta=0$), и примењена на алифатичне низове, добила облик:

$$D_{s1} = [n L^2 (1 + \cos \varphi) / (1 - \cos \varphi)]^{1/2} = k n^{1/2} = 2,18 n^{1/2}. \quad (14)$$

Коначно до релације (12) дошло се аналитички на основу података о дужинама веза и угловима између њих, као и чињенице да су сви атоми копланарни. Дакле, релације (12) и (14) послужиле су за поређење резултата добијених на основу процедуре Монте Карло (релације 7, 8, 10 и 11).



Слика 8 Figure

Поређење резултата добијених решавањем алтернативних модела

Comparison of results of different models

1 — једн. (eq.) 7; 2 — једн. (eq.) 8;

3 — једн. (eq.) 9; 4 — једн. (eq.) 10;

4 — једн. (eq.) 12; 4 — једн. (eq.) 13.

Из анализе положаја и међусобних односа кривих на сл. 8 могуће је извући следеће закључке. Уколико се допусти такво стерно размештање да не постоје никакве препреке у погледу запоседања већ заузетог простора, сажимање молекула је врло изразито (крива 1).

Нешто боље вредности добијају се када се запоседнути простор „заштити“, али се оне крећу у границама резултата које дају остале статистичке методе (крива 2).

Обе криве треба упоредити са трећом, која представља графичку интерпретацију статистички изведеног Taylor-овог израза. Постигнуто слагање је задовољавајуће.

Четврта крива одговара вредностима израчунатим Монте Карло поступком за полиметиленски низ (релација 10) и на сличан начин добијеним за полиизобутиленски низ (релација 11), уз укључивање ефекта унутрашње ротације у алгоритам решавања проблема, на претходно описан начин.

Треба нагласити да се овако добијени резултати веома слажу са експерименталним (одређеним на бази мерења вискозитета у 6 условима). Одговарајуће релације експериментално утврђене имају облик:

$$D_{s1} = 3,99 \cdot n^{1/2} 10^{-10} [\text{m}] \quad \text{за полиметилен}$$

$$D_{s1} = 3,93 \cdot n^{1/2} 10^{-10} [\text{m}] \quad \text{за полиизобутилен}$$

Крива 5 на сл. 8 треба да демонстрира могућност метода. Да је број поновљеног одабирања положаја С-атома на принципу опредељивања за највеће растојање C_1C_{i+3} био већи постигнут *limes* поклопио би се са кривом 6 (за копланаран молекул).

На овај начин примењена процедура Монте Карло обезбеђује одређивање највероватније конформације, облика који поседује највећи број молекула у ансамблу истоврсних и у датом временском тренутку, без потребе за усредњавањем, као што је то за статистичке методе уобичајено.

ЗАКЉУЧАК

У оквиру овог рада развијен је алгоритам одређивања просторног реда атома полимерних низова, од сасвим склупчаних до веома опружених, применом методе Монте Карло псеудослучајног одабирања положаја атома главног ланца, у складу са следећим ограничењима: фиксираним углом између С—С везе дефинисане дужине, немогућношћу вишекратног запоседања простора и лимитирањем унутрашње ротације у мањој или већој мери.

Конзистентно са уведеним ограничењима, формирана су четири алтернативна модела. Резултати добијени техником Монте Карло упоређени су са резултатима одређеним осталим статистичким методама или експериментално, а изражни су као растојања између слободних крајева низа.

Највећа вредност предложене процедуре је једноставност одређивања координата тачака у простору, које се своди на решавање експлицитних линеарних, алгебарских једначина. Новина је вођење поступка преко оптималне дужине, а за потпуну верификацију математичког модела и алгоритма било би потребно извршити проверу на већем броју полимерних материјала.

КОРИШЋЕНЕ ОЗНАКЕ

<i>a</i>	— дужина (m)
<i>A</i>	— тачка у равни
<i>B</i>	— раван, тачка у равни
<i>C</i>	— тачка у простору
<i>d</i>	— растојање између две тачке у равни (m)
<i>D</i>	— растојање између две тачке у простору (m)
<i>E</i>	— потенцијална енергија (J/kmol)
<i>H</i>	— висина (m)
<i>L</i>	— дужина везе (m)
<i>m</i>	— нагиб праве
<i>n</i>	— број веза
<i>N</i>	— број атома
<i>R</i>	— радијус (m)

T	— температура (K)
x, y, z	— координате тачке (m)
α	— угао у $z=0$ равни (rad)
β	— угао у $y=x \text{ tg}$ равни (rad)
γ	— угао у равни круга (rad)
δ	— угао пројекције дијаметра круга у $y=\text{const}$ равни (rad)
ϵ	— угао ротације у $z=0$ равни (rad)
η	— угао између x -осе и правца добијеног спајањем тачке ротације са тачком у ротираном положају, средњи $\cos$ ротације (rad)
ρ	— унутрашње-ротациони угао (rad)
Φ	— угао између веза (rad)
φ	— комплемент угла Φ (rad)
ω	— просторни угао (rad)
σ	— статистичка тежина

Индекси

$1, 2, \dots i \dots n$	— број атома у низу
c	— односи се на центар круга
o	— односи се на ротирани положај
sl	— слободни крајеви
uk	— укупан број
un	— унутрашње ротациони потенцијал

S U M M A R Y

DETERMINATION OF THE CONFORMATIONS OF POLYMERIC CHAINS BY USE OF THE MONTE CARLO METHOD

MIRJANA ĐURIĆ, MIODRAG NOVAKOVIĆ, BORISLAV MARKOVIĆ and ZORAN PETROVIĆ

Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad

Several alternative models of polymer chains (primarily of the polymethylene type) are proposed. According to these models, extreme chain configurations are calculated (very coiled or stretched molecules) as well as the many possible rotational isomeric states between the extremes. The basic principle is the space arrangement of the constitutional chain atoms. The new bond is colinear with a generatrix of the cone formed around the preceding bond, taking into account the adopted limitations. The program was tested for some hydrocarbon chains with satisfactory results.

(Received 10 June 1981; revised 20 November 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Тополкарев, С. Н. Руднев, В. Г. Ошмян, А. А. Берлин, Э. Ф. Олейник, Э. В. Прут, *Высокомол. соед., сер. А*, **22**, 1013 (1980)
2. П. Г. Халатур, *Ibid.*, **22**, 1090 (1980)
3. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, И. А. Ронова, С. А. Кроян, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, В. В. Коршак, *Ibid.*, **22**, 1698 (1980)
4. I. Motoc, I. Muscutariu, St. Holban, O. Dragomir, *J. Polymer. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1565 (1980)
5. I. Motoc, R. Vancea, *Ibid.*, **18**, 1559 (1980)
6. М. Ђурић, М. Novaković, *International Conference on Numerical Methods in Heat Transfer*, Swansea, 1979
7. М. Novaković, М. Ђурић, Lj. Brdarić, *2nd Yugoslav—Italian—Austrian Chemical Engineering Conference*, Ljubljana, 1980
8. Р. J. Flory, „*Statistical Mechanics of Chain Molecules*”, Interscience, New York 1969
9. Y. Imanishi, *Macromol. Rev.*, **14**, 1 (1979)
10. М. В. Волькенштейн, „*Конфигурационная статистика полимерных цепей*”, Москва 1959

INVESTIGATION OF RADIOFREQUENCY AND ARC DISCHARGES IN ETHANOL VAPOUR

NATALIJA N. IKONOMOV, MARIJA R. TODOROVIĆ, NADA Đ. KOVAČIĆ
and IVANKA D. HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ

*Institute of Physical Chemistry and Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University,
P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Institute of Physics, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 6 November 1981)

A mass spectrometric analysis of the products formed in arc and r. f. discharges burning in ethanol vapours was performed. Two types of low current arcs (vertical and horizontal) at a pressure of one atmosphere were used. The plasma composition in different arc zones was investigated. The influence of flow rate and pressure in the reactor tube on the nature and yield of different components formed in r. f. plasma, produced by a 27.12 MHz generator, was studied too. On the basis of the experimental data an approach to chemical reactions, occurring in these kinds of discharge, was given.

Some characteristics important for the consideration of plasma chemical reactions are the density and temperature of the particles. The plasma of a low current d. c. arc burning at atmospheric pressure is characterized by high density and high temperature of the particles (electron and gas temperatures are nearly identical). These properties allow a comparison of the experimental results of the plasma composition to the theoretically calculated values, obtained applying thermodynamic laws¹.

The characteristics of the low pressure r. f. plasma are completely different^{2,3}. Here the electron temperatures are greater than the gas kinetic temperature. The mechanisms of the chemical reactions in these two plasmas are diverse, so that different plasma compositions can be expected.

In this work ethanol was chosen as a representative three component C-H-O system and its behaviour in the arc and r. f. discharges was investigated.

EXPERIMENTAL

Two types of arc sources were used: vertical arc (Fig. 1) and horizontal arc burning in a graphite tube in the presence of an inhomogeneous magnetic field (Fig. 2)⁴. In the horizontal arc the discharge took place between a graphite electrode (GE) and graphite tube (GT). Under the action of an inhomogeneous magnetic field the plasma rotates in one part of the graphite tube. The arc current was 10 A. The time of arc burning was 30 s. A mixture of argon and ethanol vapour (10:1) was introduced into the arc plasma through a graphite electrode. The flow rate of argon was 150 l/h. Gas samples were extracted through a hollow upper graphite electrode (vertical arc) and through a stainless steel tube placed in different positions: A, B and C (horizontal arc). In position A the temperature was evaluated on the basis of the measured partial pressures of CO/CO₂ when the arc was burning in air⁵. The temperature in position A was estimated to be about 2800 K. Temperatures in positions B and C were measured with a thermo-

couple (Pt-10% Rh) and in B it amounted to 1000 K and 300 K in the C position. The capillary tube (A) insured the reduction of the gas pressure from 1 bar to some mbar. Analysis of the prod-

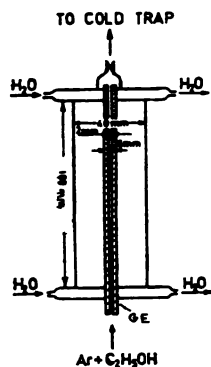


Fig. 1. Scheme of the vertical arc: GE — graphite electrode

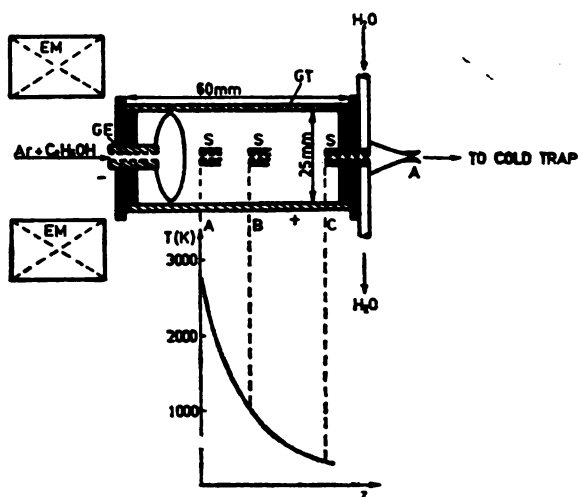


Fig. 2. Scheme of the horizontal arc: A — capillary tube, EM — electromagnet, S — stainless steel tube, GT — graphite tube, GE — graphite electrode

ucts formed during the discharge was performed with a quadrupole mass spectrometer (Fig. 3). Condensable products were previously collected in the trap (T) cooled with liquid nitrogen.

In the case of r. f. discharge, the power from a 27.12 MHz r. f. generator was coupled inductively on the discharge tube (D) (Fig. 4). The anode current (I_a) of the generator was

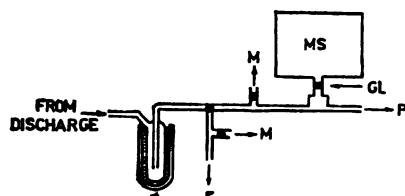


Fig. 3. System for introduction of gas samples into mass spectrometer: T — cold trap, P — pumps, M — manometers, GL — golden leak, MS — quadrupole mass spectrometer

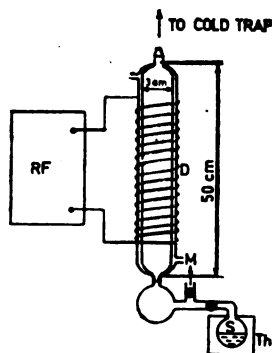


Fig. 4. Scheme of the r. f. discharge system: RF — radiofrequency generator 27.12 MHz, outlet power of 300 W, D — discharge tube, S — bulb with ethanol, Th — thermostat, M — manometer

95 mA. The ethanol vapour pressure in the discharge tube was maintained constant; in the experiment with lower flow rate it was 2.7 mbar, in that with higher flow rate, 5.3 mbar. The discharge time was 3 min.

RESULTS AND DISCUSSION

Analysis of the plasma composition of the vertical arc has shown the presence of H_2 , CO, C and traces of C_2H_2 . Our previous investigations⁶ of the plasma composition of d. c. arc burning in air, performed under the same experimental conditions, have indicated that the average temperature of the analysed plasma was about 4000 K. It can be pointed out that at this temperature the detected hydrogen is present in plasma in the atomic state. Thus, the obtained data are a result of chemical reactions occurring in very hot arc axis zones, where the ethanol molecules are totally decomposed.

The investigation of the temperature dependence of the arc plasma composition was possible in a horizontal arc. Here the presence of the graphite tube and the magnetic field produce a temperature gradient which is lower than in the vertical arc. In our experimental arrangement the ethanol molecules were introduced through the plasma where, according to our previous results with the vertical arc, their decomposition to H, CO and C could be expected. Recombination of these components, occurring in colder zones in the graphite tube, leads to the formation of a new molecular species, presented in Table I. At a temperature

TABLE I. *Partial pressures of C_2H_2 and C_2H_4 in different horizontal arc zones*

Arc zone	Partial pressure (mbar)		T (K)
	C_2H_2	C_2H_4	
A	98.0	—	2800
B	31.6	3.6	~ 1000
C	0.7	39.0	~ 300

of 2800 K acetylene was found only. Below this temperature ethylene was noticed too. In the considered temperature range the lowering of temperature is followed by a decrease of the partial pressure of C_2H_2 and an increase of the partial pressure of C_2H_4 . The dependence of the arc plasma composition on the temperature gradient is obvious.

Experimental data obtained for the inductively coupled plasma, presented in Tables II and III, indicate the presence of a greater number of components than in the case of both analysed arc plasmas. This can be brought in connection with more appropriate energetic conditions for the occurrence of various chemical reactions. Reactions of dehydrogenation and decarboxylation as well as recombination of the radicals formed in the r. f. plasma, take place. The presence of CH_4 , $HCHO$ and CO indicates that the rupture of the C—C bond took place. The partial pressures of the components and their quantitative ratios are determined by the flow rate of ethanol vapour and the partial pressures in the reactor tube (Table II). The decomposition reactions are slightly expressed at higher flow rate and higher partial pressure in the reactor. The experimental results (Table III) obtained at constant pressure and flow rates of 4 and 17 mg/min indicate the in-

TABLE II. *Partial pressures of components formed in the inductively coupled plasma*

Flow rate (mg/min)	Pressure (mbar)	I_a (mA)	Partial pressure (mbar)					
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H ₂	CO	HCHO
1.8	2.7	95	0.9	2.6	0.2	3.6	4.0	1.1
4.0	5.3	95	3.3	6.9	2.2	3.7	1.9	4.7

TABLE III. *Molecular ratios of condensable products to ethanol (%) for the inductively coupled plasma*

Flow rate (mg/min)	Pressure (mbar)	I_a (mA)	Mole ratio to EtOH (%)			
			C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	HCHO	CH ₃ CHO
4.0	5.3	95	55	18	37	—
17.0	5.3	95	31	14	5	8

fluence of the residence time of ethanol molecules in the discharge zone, on the formed products. At a higher flow rate, when the residence time of ethanol molecules is shorter, the extent of decomposition reactions is lowered. This is confirmed by the presence of CH₃CHO and nondecomposed ethanol molecules among the condensable products. At these conditions the yields of C₂H₄ and C₂H₂ are decreased, especially of ethylene molecules (Table III). The choice of experimental conditions (flow rate and pressure) is determined by the nature of the products of practical interest.

CONCLUSION

On the basis of the presented data it can be concluded that the analysed products are a result of chemical reactions which are different for arc and r. f. discharges. In the central, hot zones of arcs burning in ethanol vapours, H, CO and C are detected; their recombination in the colder, peripheral arc zones lead to formation of C₂H₂ and C₂H₄. The following molecular species detected from the r. f. discharge plasma: CH₄, C₂H₄, C₂H₂, HCHO, CH₃CHO, CO and H₂ indicate that here the energetic conditions and the low pressure give better possibilities for the occurrence of more complex reactions.

The authors acknowledge the financial support of the Scientific Fund of S. R. Serbia Belgrade.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ РАДИОФРЕКВЕНТНОГ И ЛУЧНИХ ПРАЖЊЕЊА У ЕТАНОЛНИМ ПАРАМА

НАТАЛИЈА Н. ИКОНОМОВ, МАРИЈА Р. ТОДОРОВИЋ, НАДА Ђ. КОВАЧИЋ
и ИВАНКА Д. ХОЛЦПЛАТНЕР-АНТУНОВИЋ

Одсек за хемијске и физичкохемијске науке Природно-математичког факултета, Београд
Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Институт за физику СРС, Београд

Извршена је масеноспектрометријска анализа продуката формираних у лучном и радиофреквентном пражњењу у етанолним парам. Коришћена су два типа нискострујног лука на атмосферском притиску (вертикални и хоризонтални). Испитиван је састав плазме у различитим лучним зонама. Такође је испитиван утицај протока и притиска у реакционој цеви на природу и принос различитих компоненти насталих у радиофреквентној плазми која је остварена коришћењем генератора фреквенције 27,12 MHz. На основу експерименталних података дат је извештај о прилазу хемијским реакцијама које се одигравају у овим врстама пражњења.

(Примљено 6. новембра 1981),

REFERENCES

1. M. Todorović, N. Ikonov, N. Kovačić, M. Rekalić, M. Perić, *Z. Anal. Chem.*, **302**, 382 (1980)
2. I. E. Casey, *Ph. D. Thesis*, Rice University, Houston, Tex., USA, 1970
3. J. Friesinger, W. Kraus, J. Lensing, R. Thueringer, *Proc. of 5th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Vol. 2, 504, Edinburgh 1981
4. V. Vukanović, M. Simić, D. Vukanović, *Spectrochim. Acta*, **29B**, 33 (1974)
5. N. Ikonov, M. Todorović, N. Kovačić, *Z. Anal. Chem.*, **280**, 19 (1979)
6. N. Kovačić, N. Ikonov, *Tehnička fizika*, **20**, 23 (1979).

THEORETICAL TREATMENT OF LARGE AMPLITUDE BENDING VIBRATIONS IN THE ${}^2\Pi_u$ STATE OF BH_2

MILJENKO PERIĆ and MARIJA KRMAR

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 26 November 1981)

Various forms of the kinetic energy operator for large amplitude bending vibrations were used in calculations of vibronic levels in the ${}^2\Pi_u$ state of BH_2 . Potential surfaces calculated by the MRDCI method were employed.

The general form of the Hamiltonian describing the nuclear motions of an N -atomic molecule was developed by Wilson¹. Wilson's work has been extended by Watson². According to this method, the Hamiltonian is first written in terms of $3N$ Cartesian coordinates and the Eckart conditions³ are used to remove the translations and to separate as far as possible the vibrational and rotational motions from one another. After that, the Cartesian coordinates of the nuclei in the moving system bound to the molecule are changed to a set of $3N-6$ normal coordinates and three Euler angles. As a result the Hamiltonian*

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha - \hat{L}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta - \hat{L}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_r \hat{P}_r^2 - \frac{1}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + V \quad (1)$$

is obtained. The μ -matrix is the inverse matrix of a matrix which is almost, but not quite equal to the instantaneous moment of inertia matrix. $\hat{J}_\alpha$ and $\hat{J}_\beta$ are the components of the rovibronic angular momentum operator along the molecule fixed axes, $\hat{p}_\alpha$ and $\hat{p}_\beta$ the components of the vibrational angular momentum, $\hat{L}_\alpha$, $\hat{L}_\beta$ the components of the electronic angular momentum. V is the potential for nuclear motions which can be obtained by solving the electronic secular equation in the Born-Oppenheimer approximation. According to the method of Wilson and Watson, one expands $\mu_{\alpha\beta}$ and V about their values at equilibrium as a Taylor series in normal coordinates. The zero order rotation-vibration Hamiltonian is then obtained by neglecting p_α , L_α and all but the leading terms in the expansions of $\mu_{\alpha\beta}$ and V —it is the sum of a three-dimensional rigid rotator Hamiltonian and of $3N-6$ onedimensional harmonic oscillator Hamiltonians. This enables a separation of the nuclear Schrödinger equation into one equation describing the rotations and $3N-6$ mutually independent harmonic oscillator equations whose eigenvalues and eigenfunctions are well known.

* Throughout the present paper the atomic units ($m_e \equiv 1$, $e \equiv 1$, $\hbar \equiv 1$) are used.

However, if one takes into account the higher terms in H , the coupling of the vibrational and rotational motions (Coriolis interaction) and also between various vibrational modes* can not be removed and consequently it is not possible to reduce the $3N-3$ dimensional problem to onedimensional ones. This requires first the knowledge of a manydimensional potential surface which means that the electronic Schrödinger equation has to be solved for a great number of various nuclear arrangements (if the *ab initio* method is applied). Having calculated the potential surface, one needs to solve the nuclear Schrödinger equation including $3N-3$ variables — in the case when the variational method is used this means that it is necessary to solve the secular equation of the dimension $\sim m^{3N-3}$ where m represents the number of basis functions for one degree of freedom. Besides, the transformation of the potential, normally represented as a function of some internal coordinates, into a polynomial series in normal coordinates is complicated because of the fact that the transformation from internal into normal coordinates is nonlinear⁴.

The general approach described above is especially unpractical in the case when in a molecule for all but one mode the vibrations occur with small amplitudes, while in that special mode the nuclei can vibrate with large amplitudes. In this case one can approximate both $\mu_{\alpha\beta}$ and V by their leading terms in the Taylor series in $3N-7$ normal coordinates, but not in the coordinate for which large amplitude vibrations are possible. An approximate, but often quite satisfactory solution of this problem can be achieved by considering the dependence of $\mu_{\alpha\beta}$ and V on the large amplitude coordinate explicitly and neglecting, or treating perturbationally the interaction between that and other degrees of freedom. In this way it is necessary to solve an essentially onedimensional Schrödinger equation. This approach is widely used in calculations of vibrational energies and wavefunctions of triatomic molecules in which case the amplitude of the bending vibrations can be large, while the stretching vibrations remain practically infinitesimal.

Method for treating large amplitude bending vibrations

Several forms of the Hamiltonian for large amplitude bending vibrations have been proposed⁵⁻¹¹. The differences between them are the consequence of slightly different ways in which the moving coordinate system is bound to the molecule. In the present paper attention is paid to the four mostly used Hamiltonians: $H^{(0)}$ and $H^{(2)}$ of Barrow, Dixon and Duxbury (BDD)¹⁰, H_b of Hougen, Bunker and Johns (HBJ)⁶ and Bunker and Landsberg (BL)⁸.

HBJ and BL Hamiltonians

The essential point in the approach proposed in the papers⁶⁻⁸ is the change of Cartesian coordinates in H not into three Euler angles and $3N-6$ normal coordinates as in the classical Wilson method, but into three Euler angles, $3N-7$ normal coordinates corresponding to the small amplitude vibrations and the coordinate ρ (for large amplitude vibrations) which is treated separately. $\mu_{\alpha\beta}$ and V

* Because of the higher cross terms in the Taylor expansion of V in normal coordinates.

are now expanded about their values when all $3N-7$ normal coordinates are zero as a Taylor series in the $3N-7$ Q_r , with ρ -dependent coefficients¹²:

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{\text{ref}} - \mu_{\alpha\gamma}^{\text{ref}} a_{\gamma r}^{\text{ref}} \mu_{\delta\beta}^{\text{ref}} Q_r + \dots \quad (2)$$

$$V = V_0(\rho) + \Phi_r Q_r + \frac{1}{2} \lambda_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \dots$$

where $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y$ or z and $r, s, t = 1, 2, \dots, 3N-7$. $V_0(\rho)$ is the potential function for large amplitude vibrations. The zero order Hamiltonian is obtained by neglecting all but the leading terms ($\mu_{\alpha\beta}^{\text{ref}}$ and

$$V_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum \lambda_r Q_r^2) \text{ in (2):}$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta}^{\text{ref}} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta + \frac{1}{2} \mu_{\rho\rho} \hat{J}_\rho^2 + V_0(\rho) \quad (3)$$

where $\hat{J}_\rho = -i \partial/\partial\rho$ and $\mu_{\rho\rho}$ is the inverse of the „reduced mass“ for large amplitude vibrations. It is important to note that the reference configuration, which is obtained when all the small amplitude vibrational displacements are set to zero, is a function of ρ . If, in the treatment of triatomic molecules, the bond lengths of the reference configurations are kept fixed, one obtains the „rigid bender H^{HB} “ (HBJ). An improvement of the method is obtained by allowing the bond lengths to change as the molecule bends⁸ („semirigid bender H^{BL} “, BL).

BDD Hamiltonians

Another, slightly different form of the Hamiltonian for large amplitude bending vibrations (and rotations about the molecular axis at linear geometry) in triatomic AB₂ molecules is proposed by Barrow, Dixon and Duxbury¹⁰. They used the general expression for the Hamiltonian derived by Freed and Lombardi⁹ for the case when the molecule fixed axes are principal inertial axes. BDD gave two forms of H : the first one, $H^{(0)}$, is obtained by setting both the stretching coordinates to zero; in the second one, $H^{(2)}$, a part of the stretch-bend interaction is taken into account by developing the corresponding part of H into a Taylor series and including the first two terms into H_{bend} using the perturbation method. It should be noted that $H^{(2)}$ by BDD differs only in some higher terms from H_b by HBJ.

Change of the integration element

A triatomic molecule exhibiting large amplitude bending vibrations can not be characterized as exclusively „linear“ or „bent“ because its valence angle can change from 180° to < 100° in the course of a vibrational period. During these vibrations the gradual transformation of the two (degenerate) bending vibrational modes of a linear molecule into one vibrational and one rotational degree of freedom of a nonlinear molecule takes place. Thus, it is necessary to consider both degrees of freedom together. In the present paper the polar coordinate system is used with ρ denoting the bending coordinate and φ for the phase angle of the

molecular plane about the molecular axis corresponding to the smallest moment of inertia. As a consequence of that the Hamiltonians given in 6, 8 and 10 have to be transformed into

$$H = S^{-1} H S \quad (4)$$

with $S = \rho^{1/2}$ for HBJ and BL Hamiltonians and $S = (\rho/\sin \rho)^{1/2}$ — in this way the volume element in the integration of the wavefunctions becomes $\rho d\rho$. One obtains the expressions the general form of which are

$$H = -\frac{1}{2} \left[T_1(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + T_2(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + T_3(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4(\rho) \right] + V(\rho) \quad (5)$$

where T_1 is:

$$\begin{array}{ll} \frac{2(M+2m)}{mr^2 [M+m(1-\cos \rho)]} & \text{BL} \\ \frac{2[M+m(1+\cos \rho)]}{mMr^2} & \text{BDD}^{(0)} \end{array} \quad (6a)$$

$$\frac{2(M+2m)}{mr^2 [M+m(1-\cos \rho)]} \quad \text{BDD}^{(2)}$$

T_2 :

$$\begin{array}{ll} \frac{2(M+2m)}{[Mr^2 M+m(1-\cos \rho)]} \left[\frac{1}{\rho} - \frac{m \sin \rho}{M+m(1-\cos \rho)} - \frac{2}{r} \frac{\partial r}{\partial \rho} \right] & \text{BL} \\ \frac{2[M+m(1+\cos \rho - \rho \sin \rho)]}{Mmr^2 \rho} & \text{BDD}^{(0)} \end{array} \quad (6b)$$

$$\frac{2(M+2m)}{mr^2 [M+m(1-\cos \rho)]} \left[\frac{1}{\rho} - \frac{m \sin \rho}{M+m(1-\cos \rho)} \right] \quad \text{BDD}^{(2)}$$

T_3 :

$$\frac{M+2m}{Mmr^2 (1-\cos \rho)} \quad \text{BL, BDD}^{(0)}, \text{BDD}^{(2)} \quad (6c)$$

T_4 :

$$\begin{aligned} & -\frac{M+2m}{mr^2 \sin^3 [M+m(1-\cos \rho)]^3 [M+m(1+\cos \rho)]^2} \left\{ M^4 \left(\frac{1}{2} \cos^2 \rho - 1 \right) + \right. \\ & + M^3 m (\cos^3 \rho + 2 \cos^2 \rho - \cos \rho - 4) + M^2 m^2 (-3 \cos^4 \rho + 3 \cos^3 \rho + 8 \cos^2 \rho - \\ & - 3 \cos \rho - 7) + Mm^3 (-2 \cos^5 \rho - 6 \cos^4 \rho + 6 \cos^3 \rho + 12 \cos^2 \rho - 4 \cos \rho - 6) + \\ & \left. + m^4 (-2 \cos^5 \rho - 2 \cos^4 \rho + 4 \cos^3 \rho + 4 \cos^2 \rho - 2 \cos \rho - 2) \right\} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{M+2m}{2mr^2 [M+m(1-\cos \rho)]} \left\{ \frac{1}{\rho^2} + \frac{2m \sin \rho}{\rho [M+m(1-\cos \rho)]} \right\} - \\
& - \frac{2(M+2m) \partial r / \partial \rho}{mr^3 \sin \rho [M+m(1-\cos \rho)]^2 [M+m(1+\cos \rho)]} [M^2 \cos \rho + \\
& + 2mM(\cos^2 \rho + \cos \rho - 1) + 2m^2(\cos^2 \rho - 1)] - \frac{2(M+2m) \partial r / \partial \rho}{mr^3 \rho [M+m(1-\cos \rho)]} - \\
& - \frac{4(M+2m)(\partial r / \partial \rho)^2}{mr^4 [M+m(1-\cos \rho)]} - \frac{4(M+2m) \partial^2 r / \partial \rho^2}{mr^4 [M+m(1-\cos \rho)]} \quad \text{BL} \quad (6d) \\
& - \frac{M+m(1+\cos \rho)}{2mMr^2 \rho^2} - \frac{\sin \rho}{Mr^3 \rho} + \frac{M(2-\cos^2 \rho) + m(\cos^3 \rho - \cos^2 \rho + 2)}{2mMr^3 \sin^2 \rho} \quad \text{BDD}^{(1)} \\
& - \frac{M+2m}{2mr^2 [M+m(1-\cos \rho)]^2} \left\{ \frac{M+m(1-\cos \rho)}{\rho^2} + \frac{2m \sin \rho}{\rho} - \right. \\
& \left. \frac{M^2(2-\cos^3 \rho) + 2mM(2-3\cos \rho - \cos^2 \rho + 2\cos^3 \rho) + m^2(6-6\cos \rho - 5\cos^2 \rho + 4\cos^3 \rho + \cos^4 \rho)}{[M+m(1-\cos \rho)] \sin^3 \rho} \right\} \quad \text{BDD}^{(2)}
\end{aligned}$$

The HBJ Hamiltonian is obtained from that of BL by neglecting the derivatives $\partial r / \partial \rho$ and $\partial^2 r / \partial \rho^2$. In the formulas (6) M represents the mass of the nucleus A, m of B. When $\rho \rightarrow 0$ all four Hamiltonians reduce to the Hamiltonian of a two-dimensional harmonic oscillator:

$$H_0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} H = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{2} k \rho^2 \quad (7)$$

$$\text{with } \mu = \frac{mMr^2}{2(M+2m)}.$$

Treatment of the Renner-Teller effect

In this paper the method for the treatment of large amplitude bending vibrations, described above, is applied for the calculation of vibronic energies and wave functions in the $^2\Pi_u$ state of BH_3 . This electronic state, orbitally degenerate at the linear geometry of the molecule, splits as a consequence of the bending vibrations into two states (3A_1 and 3B_1), representing an example of the Renner-Teller effect¹³.

It is well known that in this case the usual Born-Oppenheimer approximation breaks down and instead the total wave function must have the form

$$\Psi = \psi_e^-(r_e, r_n) \chi^-(r_n) + \psi_e^+(r_e, r_n) \chi^+(r_n)$$

where ψ_e^- , ψ_e^+ represent the electronic wave functions for the lower and upper component states in the Born-Oppenheimer approximation and χ^- , χ^+ the corresponding nuclear functions. The energy values and wave functions can be found, according to the method proposed by Buenker¹⁴, by diagonalizing the Hamiltonian for the electronic and bending motions, as well as the rotations about the axis a corresponding to the smallest moment of inertia,

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,a} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} - \\ & - \frac{1}{2} \left[T_1(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + T_2(\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + T_3(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4(\rho) \right] = \\ & = H_e - \frac{1}{2} \left[T_1 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + T_2 \frac{\partial}{\partial \rho} + T_3 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

in a basis consisting of the products of the electronic wave functions ψ^- , ψ^+ and the vibrational functions $\Phi_k(\rho, \varphi)$. The matrix elements of the Hamiltonian (8) in this basis are^{14,15}:

$$\begin{aligned} \langle \psi^\alpha \phi_i^\alpha | H | \psi^\beta \phi_j^\beta \rangle = & \langle \psi^\alpha \phi_i^\alpha | H_e | \psi^\beta \phi_j^\beta \rangle - \\ & - \frac{1}{2} \langle \psi^\alpha \phi_i^\alpha | \left(T_1 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + T_2 \frac{\partial}{\partial \rho} + T_3 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4 \right) | \psi^\beta \phi_j^\beta \rangle \end{aligned}$$

($\alpha, \beta = +$ or $-$). After an integration over the electronic coordinates one obtains:

$$\begin{aligned} \langle \psi^\alpha | H | \psi^\beta \rangle = & \left[V^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \left(T_1 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + T_2 \frac{\partial}{\partial \rho} + T_3 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + T_4 \right) \right] \delta_{\alpha\beta} - \\ & - \frac{1}{2} T_2 \langle \psi^\alpha | \frac{\partial}{\partial \rho} | \psi^\beta \rangle_{\alpha \neq \beta} - T_1 \langle \psi^\alpha | \frac{\partial}{\partial \rho} | \psi^\beta \rangle_{\alpha \neq \beta} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{1}{2} T_1 \langle \psi^\alpha | \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} | \psi^\beta \rangle \delta_{\alpha\beta} - \\ & - T_3 B_{\alpha \neq \beta}^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{1}{2} T_3 C^{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (9)$$

with

$$\begin{aligned} V^{\alpha\beta} &\equiv \langle \psi^\alpha | H_e | \psi^\beta \rangle = E^\beta \delta_{\alpha\beta} \\ B^{\alpha\beta} &\equiv \langle \psi^\alpha | \frac{\partial}{\partial \varphi} | \psi^\beta \rangle \\ C^{\alpha\beta} &\equiv \langle \psi^\alpha | \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} | \psi^\beta \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

It can be shown that $B^{--} = 0$, $B^{++} = 0$, $B^{+-} = -B^{-+}$, $C^{+-} = 0$ and $C^{++} = 0$. Taking the vibrational functions in the form

$$\phi_i(\rho, \varphi) = e^{iK\varphi} R_{v, K \pm \Lambda}(\rho) \quad (11)$$

where K is the quantum number of the total angular momentum about the a -axis and $R_{v, K \pm \Lambda}$ the solutions of the radial equation corresponding to a twodimensional harmonic oscillator, and applying an orthogonal transformation on the H -matrix:

$$\begin{aligned} S \{H\}_{\psi-\psi+} S^{-1} &= \{H\}_{\psi, \psi_+} \\ S &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (12)$$

one obtains from (9)*:

$$\begin{aligned} \langle \psi^\alpha | H | \psi^\beta \rangle &= \left[\frac{1}{2} (V^+ + V^-) - \frac{1}{2} \left(T_1 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + T_2 \frac{\partial}{\partial \rho} - K^2 T_3 + T_4 \right) \right] \delta_{\alpha\beta} + \\ &+ \frac{1}{2} (V^+ - V^-)_{\alpha \neq \beta} \mp K T_3 B^{+-} \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} T_3 \frac{C^{++} + C^{--}}{2} \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} T_3 \frac{C^{++} - C^{--}}{2} \alpha \neq \beta \\ &- \frac{1}{4} T_1 \left(\langle \psi^- | \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} | \psi^- \rangle + \langle \psi^+ | \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} | \psi^+ \rangle \right) \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{4} T_1 \left(\langle \psi^- | \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} | \psi^- \rangle - \right. \\ &\left. - \langle \psi^+ | \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} | \psi^+ \rangle \right) \mp \frac{1}{2} T_2 \langle \psi^- | \frac{\partial}{\partial \rho} | \psi^+ \rangle_{\alpha \neq \beta} \mp T_1 \langle \psi^\alpha | \frac{\partial}{\partial \rho} | \psi^\beta \rangle_{\alpha \neq \beta} \frac{\partial}{\partial \rho} \end{aligned} \quad (13)$$

The matrix transformation (12) is equivalent to the change of the basis functions from $\psi^+ \exp(iK\varphi) \cdot R_{v, K \pm \Lambda}$ and $\psi^- \exp(iK\varphi) \cdot R_{v, K \pm \Lambda}$ to their linear combinations

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi^+ + i\psi^-) e^{iK\varphi} R_{v, K-\Lambda}(\rho) = \psi_1 e^{iK\varphi} R_{v, K-\Lambda}(\rho) \quad (14)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi^+ - i\psi^-) e^{iK\varphi} R_{v, K+\Lambda}(\rho) = \psi_2 e^{iK\varphi} R_{v, K+\Lambda}(\rho)$$

Eq. (13) is more general than that normally used in the treatment of the Renner-Teller effect. In the linear limit ($\rho \rightarrow 0$) the electronic wave functions

* The integration over φ is also performed

have the form $\psi^- \sim \sin \Lambda(\theta - \varphi)$, $\psi^+ \sim \cos \Lambda(\theta - \varphi)^*$ and the basis functions (14) become:

$$\begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} \psi_1 e^{iK\varphi} R_{v, K-\Lambda}(\rho) &\sim e^{i\Lambda\theta} e^{i(K-\Lambda)\varphi} R_{v, K-\Lambda}(\rho) \\ \lim_{\rho \rightarrow 0} \psi_2 e^{iK\varphi} R_{v, K+\Lambda}(\rho) &\sim e^{-i\Lambda\theta} e^{i(K+\Lambda)\varphi} R_{v, K+\Lambda}(\rho) \end{aligned} \quad (15)$$

that is, they are the same as those used by Renner¹³. If we use this asymptotic form of the basis functions, with the consequence that $B^{++} = \Lambda$, $C^{--} = -\Lambda^2$, $C^{++} = -\Lambda^2$, and neglect the terms in (13) which include the derivatives of ψ^- and ψ^+ with respect to $d/d\rho$ and $d^2/d\rho^2$, eq. 13 reduces to the usually used form:

$$\begin{aligned} \langle \psi^\alpha | H | \psi^\beta \rangle = & \left\{ \frac{1}{2} (V^+ + V^-) - \frac{1}{2} \left[T_1 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + T_2 \frac{\partial}{\partial \rho} - (K \mp \Lambda)^2 T_3 + T_4 \right] \right\} \delta_{\alpha\beta} \\ & + \frac{1}{2} (V^+ - V^-)_{\alpha \neq \beta} \end{aligned} \quad (16)$$

The operators (14) and (16) can be divided into two parts:

$$H = H^0 + H' \quad (17)$$

with

$$H_0 = \frac{1}{2} k \rho^2 + T_0$$

$$V = \frac{1}{2} k \rho^2 + V'$$

$$T = T_0 + T'$$

$$T_0 = \lim_{\rho \rightarrow 0} T$$

The vibronic energies and wave functions are obtained by diagonalizing H in the basis consisting of the eigenfunctions of the twodimensional harmonic oscillator ($R_{v, K \pm \Lambda}$). The anharmonic part of the potential and the coefficients $T_1 - T_4$ are expanded into Taylor series and the corresponding matrix elements are calculated as described in refs 15-18.

Vibronic structure of the $^2\Pi_u$ state of BH_2

The method described in the second and third part of this paper is used for the calculation of vibronic energies in the $^2\Pi_u$ state of BH_2 . The potential surfaces for both the components (X^2A_1 and A^2B_1) of this state were calculated using the ab initio MRD-CI method by Buenker and Peyerimhoff^{19,20}. The AO basis set consisted of 45 contracted Gaussian functions: five s and three p groups in addition to a set of d -functions with the exponent $\alpha = 0.6$ and a set of f -functions ($\alpha = 1.0$) at the boron atom, two s groups and one p function at each of the hydrogen atoms and one s ($\alpha = 1.3$) and one p ($\alpha = 0.5$) function located in the middle of the BH bonds²¹. The molecular orbitals were obtained as linear combinations

* Λ represents the quantum number for the component of the electronic angular momentum along the z -axis, Λ the corresponding coordinate

of these AO's by solving the Hartree-Fock-Roothaan equations. In the CI calculations the electronic wave functions are taken in the form of linear combinations of a great number of Slater determinants representing various electronic configurations. The MO's obtained in HF calculations were used to construct a set of seven configurations which were found to be important for the description of the X^2A_1 state and five configurations for the A^2B_1 state. All single- and double excitation species with respect to these reference configurations were generated and their effect on the energy lowering was estimated. The configurations which caused an energy lowering larger than $5\mu H$ were included into the secular equation finally solved (dimension ~ 2200). The contribution of the remaining generated configurations and of higher excitations with respect to the chosen reference configurations was estimated by an extrapolation procedure and by means of a perturbation calculation as described in refs 19–20.

In the paper 21 the vibronic levels in the $^2\Pi_u$ state of BH₂ were calculated using the potential surfaces calculated with the AO basis without f -functions. On the basis of these calculations a reinterpretation of the experimentally obtained spectrum²² was proposed. It was also found that the calculated vibronic term values lie for 300–800 cm⁻¹ (at $\Delta E \sim 16000$ cm⁻¹) above the experimental ones. In the present paper the more accurate potential surfaces obtained by calculations including f -basis functions are employed — Fig. 1. To the set of points obtained directly from the CI calculations is added a number of additional energy points generated using a cubic spline interpolation scheme. The potential energy points are fitted with polynomials of the 20-th order. For the calculation of vibronic levels a set of 2×30 basis functions is used. In all calculations the BH distance was fixed at 0.117 nm.

TABLE I. Comparison of vibronic term values (in cm⁻¹) obtained using various kinetic energy operators. ¹¹BH₂, ²A₁ state above, ²B₁ below.

T_0	BDD(0)	BDD(2)	HBJ
-2120.1	-2134.0	-2135.0	-2136.5
-1113.8	-1140.9	-1143.7	-1145.2
-136.0	-176.0	-180.4	-182.0
872.6	816.0	809.5	808.0
1970.4	1891.7	1882.5	1881.1
3171.6	3065.8	3053.5	3052.2
4468.1	4330.7	4314.9	4313.7
5849.5	5676.2	5656.6	5655.5
7306.8	7093.7	7069.9	7068.9
8832.2	8575.4	8547.3	8546.4
10418.2	10114.0	10081.5	10080.6
12057.2	11702.6	11665.4	11664.6
13741.6	13333.7	13291.9	13291.1
15463.8	15000.2	14953.7	14953.1
17217.0	16695.3	16644.1	16643.5
18996.5	18413.6	18357.8	18357.3
2014.4	2006.1	2005.9	2003.6
4006.7	3991.8	3990.5	3988.4
5990.6	5964.9	5961.9	5959.9
7982.8	7941.9	7936.6	7934.8
9993.0	9932.7	9924.6	9922.9
12024.1	11940.2	11928.9	11927.3
14075.0	13963.6	13948.6	13947.2
16143.4	16000.7	15981.7	15980.3
18227.7	18049.6	18026.5	18025.2
20327.4	20110.3	20082.6	20081.4

The results for $^{11}\text{BH}_2$ obtained using various forms of the kinetic energy operator are given in Table I. Since the potential surfaces were calculated at constant bond length, it was not possible to perform the calculations with the BL operator. In all calculations the simpler form of the secular equation (formula 16) was used*. It can be noted that the calculations with the HBJ and BDD⁽²⁾ operator give practically the same results (differences $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$). The results obtained with BDD⁽⁰⁾ differ for $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ at 10000 cm^{-1} from these corresponding to HBJ and BDD⁽²⁾. In the same region of the term values the deviations are much greater ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) if the constant reduced mass, corresponding to small vibrations about the linear geometry of the molecule, is used. This illustrates the importance of the large amplitude formalism in the treatment of bending vibrations.

TABLE II. Comparison of calculated vibronic term values for $^{11}\text{BH}_2$ with experimentally obtained ones. GS $\equiv {}^2A_1$, ES $\equiv {}^2B_1$. * denotes the levels not actually observed but calculated using the extrapolation formula given in paper 22.

K = 0			K = 1			K = 2			K = 3		
GS	ES	exp	GS	ES	exp	GS	ES	exp	GS	ES	exp
0			45			177			386		
992			1049			1266			1491		
1955			1984			2248			2594		
2945			2760			3229			3696		
4018			3564			4199			4803		
	4141	4194*	4592			5224			5934		
5189				5080			6012			6749	
	6125	6099*	5831			6538			7281		
6451				7012		7742			8488		
7793			7189				8076			8961	
	8097	7997*	8491			9222			9990		
9206				9068			10004			10913	
	10072	9886*	9944			10717			11525		
10683				11043			11969	11729		12847	12580
	12060	11767	11456			12282			13165		
12218				12967	12690	13775			14597		
13802			13089				14017	13581		15047	
	14064	13641	14609			15431			16274		
15428				15070	14558		16066			17052	
	16084	15506	16257			17102			17966		

In Table II and Fig. 1. the calculated term values for $^{11}\text{BH}_2$ obtained with the HBJ Hamiltonian are presented. These results confirm the conclusion made in paper 21 that the assignment of the observed bands proposed by Herzberg and Johns²² is not correct. If one accepts that the quantum numbers in the observed progression are by two smaller than those given in paper 22, the agreement between the observed and calculated band positions can be characterized as very satisfactory — it is by $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ better than in paper 21. The fact that the calculated term values corresponding to higher quantum numbers are still not much, but systematically above the experimentally obtained ones, can be attributed to the constant bond length used in the calculation of the bending potential

* An example of the more accurate calculations in which the exact BO electronic wave functions are used to get the B^{-+} , C^{-+} and C^{++} terms is presented in paper 15.

surfaces. not being optimal at each angle, especially not at strongly bent geometries. If the BH distance has been optimized at each angle, the potential curves would be flatter and consequently the vibronic levels would be closer to each other. To the same effect could also contribute the very probable existence of another electronic state near the $^2\text{B}_1$ state, as already discussed in connection with other similar species²³.

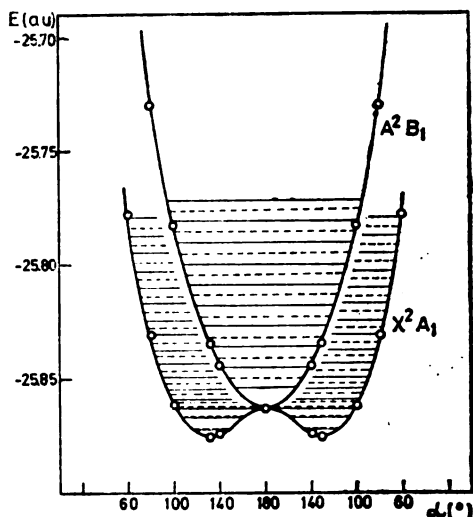


Fig. 1. Bending potential surfaces (full CI values) for $^3\Pi_u$ state of BH_2 . $K=0$ (—) and $K=1$ (---) vibronic levels corresponding to $^{11}\text{BH}_2$ are also indicated.

Acknowledgements. The authors want to thank Professors R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff for the use of SCF and CI programmes. The services and computer time made available by the University of Bonn are also gratefully acknowledged.

ИЗВОД

ТЕОРИЈСКО ТРЕТИРАЊЕ САВИЈАЈУЋИХ ВИБРАЦИЈА ВЕЛИКИХ АМПЛИТУДА У СТАЊУ $^3\Pi_u$ РАДИКАЛА BH_2

МИЉЕНКО ПЕРИЋ и МАРИЈА КРМАР

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, бр. 550, 11001 Београд

Вибронски нивои у $^3\Pi_u$ стању BH_2 радикала рачунати су уз коришћење различитих облика оператора кинетичке енергије за савијајуће вибрације великих амплитуда. Притом су коришћене потенцијалске површи добивене примјеном MRDCI методе.

(Примљено 26. новембра 1981)

REFERENCES

1. E. B. Wilson, J. B. Howard, *J. Chem. Phys.*, **4**, 260 (1936)
2. J. K. G. Watson, *Molec. Phys.*, **15**, 479 (1968)
3. C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935)
4. A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey, *Molec. Phys.*, **24**, 1265 (1972)
5. W. R. Thorson, I. Nakagawa, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1119 (1956)
6. J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectry*, **34**, 136 (1970)
7. P. R. Bunker, J. M. R. Stone, *Ibid.*, **41**, 310 (1972)
8. P. R. Bunker, B. M. Landsberg, *Ibid.*, **67**, 374 (1977)
9. K. F. Freed, J. R. Lombardi, *J. Chem. Phys.*, **45**, 591 (1966)
10. T. Barrow, R. N. Dixon, G. Duxbury, *Molec. Phys.*, **27**, 1217 (1974)
11. N. L. Shinkle, J. B. Coon, *J. Mol. Spectry*, **40**, 217 (1971)
12. P. R. Bunker, „*Molecular Symmetry and Spectroscopy*”, Academic Press, New York 1979
13. R. Renner, *Z. Phys.*, **92**, 172 (1934)
14. R. J. Buenker, *Gazz. Chim. Ital.*, **108**, 245 (1978)
15. M. Perić, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, to be published.
16. M. Perić, J. Radić-Perić, *Chem. Phys. Letters*, **67**, 138 (1979)
17. M. Perić, *Ibid.*, **76**, 573 (1980)
18. M. Perić, M. Krmar, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **45**, 531 (1980)
19. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta*, **35**, 33 (1974); **39**, 217 (1975)
20. R. J. Buenker, S. B. Peyerimhoff, W. Butscher, *Molec. Phys.*, **35**, 771 (1978)
21. M. Perić, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Can. J. Chem.*, **59**, 1318 (1981)
22. G. Herzberg, J. W. C. Johns, *Proc. Roy. Soc. A*, **298**, 142 (1967)
23. R. J. Buenker, M. Perić, S. D. Peyerimhoff, R. Marian, *Molec. Phys.*, **43**, 987 (1981).

ISOMERIZATION OF BIS(DIAMINE)DINITROCOBALT(III) COMPLEXES

RADOSLAV O. TOROVIĆ and MILENKO B. ČELAP

Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 17 November 1981)

The kinetics of the *cis-trans*-isomerization of bis(diamine)-dinitrocobalt(III) complexes has been studied by heating the aqueous solutions of the following compounds: bis(1,2-diaminoethane)dinitrocobalt(III) complex, in the temperature range from 80 to 95°C; bis(1,2-diaminopropane)dinitrocobalt(III) complex, in the range 70 to 85°; and, bis(1,3-diaminopropane)dinitrocobalt(III) complex, in the range 50 to 65°. On the basis of the kinetic parameters obtained, the following has been concluded: In all the cases studied the equilibrium is shifted towards the *trans*-isomer so much that the reverse reaction is practically negligible. The complex which contains 1,3-diaminopropane is the most rapidly isomerized. The complex containing 1,2-diaminopropane is less rapidly isomerized, whereas the isomerization of the 1,2-diaminoethane complex is the slowest. The isomerization reactions proceed probably via an intramolecular mechanism, with rupture of one end of the diamine chelate ring.

Cobalt(III) complexes containing various ligands, either unidentate or bidentate ones, represent an important and convenient basis for the investigation of rearrangement reactions. Thus far, a considerable number of papers is known to deal with the investigation of the isomerization reactions of cobalt(III) complexes which, in addition to two diamine bidentate ligands, also contain two identical or different unidentate ligands (the mechanisms of many such reactions are described in the well-known monography by Basolo and Pearson¹). However, in none of these papers the isomerization of the geometrical isomers of bis(diamine)dinitrocobalt(III) complexes has been investigated. Therefore, we undertook the task of investigating the behaviour of complexes containing 1,2-diaminoethane, 1,2-diaminopropane and 1,3-diaminopropane, respectively, when their aqueous solutions are heated.

EXPERIMENTAL

Preparation of cis- and trans-isomers of bis(diamine)dinitrocobalt(III) nitrate

The geometrical isomers containing 1,2-diaminoethane and 1,3-diaminopropane, respectively, were obtained by previously described procedures^{2,3}.

The *cis*- and *trans*-isomers of bis(1,2-diaminopropane)cobalt(III) nitrate were prepared by a procedure analogous to that applied for the preparation of the *trans*-isomer of the 1,2-diaminoethane complex³, except that the time period of passing an air stream through the reaction solution was prolonged to 3–4 h. The racemic form of 1,2-diaminopropane was used for the

synthesis. The separation of the *cis*- and *trans*-isomers* was carried out by means of the cationic resin Sephadex. The elution was performed with potassium nitrate solution, the concentration of which was $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ (the *trans*-isomer was first eluted from the column). The eluates obtained were concentrated at room temperature and left in a refrigerator in order to cause the crystallization of the isomers. The composition and the geometrical configuration of the isomers prepared were determined by micro-analysis, paper chromatography and electronic absorption spectra in the visible and ultraviolet regions.

Kinetic experiments

Kinetic experiments were carried out by following the isomerization reactions at given temperatures (samples were heated in separate sealed glass tubes in a thermostat Typ NBE Prüfgeräte-Werk, Medingen/Dresden, with temperature deviations up to $\pm 0.05^\circ$), i. e. by taking samples at given time intervals and measuring their solution absorbances at given wavelengths. Each sample taken from the reaction vessel was checked by paper chromatography whereby it was established that the complexes examined did not decompose in the course of the isomerization.

In the case of *cis*-bis(1,2-diaminoethane)dinitrocobalt(III) nitrate the reaction was followed in the temperature range from 80 to 95° , at two wavelengths: 315 and 320 nm (by means of a Perkin-Elmer 137 UV spectrophotometer). The concentration of the heated aqueous solution (in a sealed glass tube) was $6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, and the concentration of the solution, which was measured spectrophotometrically, was $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

The concentration of the aqueous solution in the isomerization of *cis*-bis(1,3-diaminopropane)dinitrocobalt(III) nitrate was $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, whereas the spectrophotometric measurements (performed by means of a Beckman DU-2 spectrophotometer) at the wavelength of 330 nm, were carried out with a solution the concentration of which was $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. The temperature ranged from 50 to 65° .

The concentration of the aqueous solution in the isomerization of the *cis*-bis(1,2-diaminopropane)dinitrocobalt(III) nitrate was $9.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, and the optical density at 320 nm was measured with a solution the concentration of which was $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. The measurements were performed with a Unicam SP 500 spectrophotometer.

The apparent optical densities, D_t , of the complex ions were measured (on duplicate runs) at given time intervals for one to two half-lives or more of the reaction. As apparent optical densities at „infinite time”, D_∞ were taken the densities of the corresponding solutions of *trans*-isomers, since the *trans* $\rightarrow$ *cis*-isomerization was negligible at the experimental conditions. The plots of $\ln(D_t - D_\infty)$ vs. time fitted straight lines within the experimental error. Since in each experiment the hydrogen ion (or the hydroxide ion) concentration remained constant, the linearity indicated that the isomerizations were first-order reactions with respect to the concentrations of the isomers. The constants were obtained by least squares treatment of the following equation:

$$\ln(D_t - D_\infty) = \ln(D_0 - D_\infty) - kt$$

(D_0 equals the optical density at zero time).

Half-lives of isomerization reactions, $t_{1/2}$, were calculated by means of the expression $t_{1/2} = 0.693/k$. The activation energy was determined graphically, by plotting on the ordinate the logarithmic values of the rate constants vs. the reciprocal values of the absolute temperatures on the abscissa:

$$E_a = -\text{slope} \times 2.303 R,$$

where R represents the gas constant. Calculations of the activation enthalpy, the activation entropy and the activation free energy were performed by means of the following expressions:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

* Although these two isomers might theoretically appear in a relatively great number of forms (due to different orientations of the two 1,2-diaminopropane ligands, as well as on account of the different absolute configurations of ligands and the complex itself⁴), their existence has not yet been established with certainty.

$$\Delta S^\ddagger = 19.15 \log(k/T) + \Delta H^\ddagger/T^\ddagger - 197.57$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

RESULTS AND DISCUSSION

The values of the first order rate constants of the *cis-trans*-isomerization reactions studied, as well as the corresponding half-lives, are presented in Table I. Other kinetic parameters are shown in Table II.

TABLE I. First order rate constants ($s^{-1} \cdot 10^5$) and the half-lives (in hours) for the investigated *cis*→*trans* isomerizations of the bis(diamine)dinitrocobalt(III) complexes*

Temperature (°C)	C o m p l e x		
	[Co(NO ₂) ₂ en ₂] NO ₃	[Co(NO ₂) ₂ pn ₂] NO ₃	[Co(NO ₂) ₂ tn ₂] NO ₃
50	—	—	0.97(19.8)
55	—	—	1.35(14.3)
60	—	—	2.40(8.10)
65	—	—	3.75(5.20)
70	—	1.80(10.5)	—
80	1.40(13.60)	3.40(5.60)	—
85	1.60(12.30)	7.15(2.73)	—
90	4.50(4.40)	—	—
95	7.80(2.50)	—	—

* en = 1,2-diaminoethane (ethylenediamine); pn = 1,2-diaminopropane (propylenediamine); tn = 1,3-diaminopropane (trimethylenediamine).

On the basis of the results given in Table I, the following might be concluded:

- The complex containing 1,3-diaminopropane is more rapidly isomerized at 65° than the complexes containing 1,2-diaminoethane and 1,2-diaminopropane, respectively, at 80°;
- When the rates of isomerization of complexes containing five-membered diamine rings are compared, it might be seen that, at the same temperature, the rate constant of the complex containing 1,2-diaminopropane is greater than that of the complex containing 1,2-diaminoethane.

The activation parameters given in Table II show that the values for the activation energy range from 84.4 to 133.4 kJ mol⁻¹. The comparison of the activa-

TABLE II. Activation parameters for the investigated *cis*→*trans* isomerization reactions of the bis(diamine)dinitrocobalt(III) complexes*

C o m p l e x	E (kJ mol ⁻¹)	ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	ΔS [‡] (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG [‡] (kJ mol ⁻¹)	log K ₀ (s ⁻¹)
[Co(NO ₂) ₂ en ₂] NO ₃	133.9	131.0	29.2(80°C)	120.7(80°C)	14.4(80°)
[Co(NO ₂) ₂ pn ₂] NO ₃	89.3	87.1	-86.7(80°C)	117.7(80°C)	8.4(80°C)
[Co(NO ₂) ₂ tn ₂] NO ₃	84.4	81.6	-91.8(65°C)	78.5(65°C)	8.1(65°C)

* For the meaning of en, pn and tn see Table I.

tion energies for the isomerization reactions of complexes containing five-membered rings indicates that the energy for the complex containing a more voluminous 1,2-diaminopropane ligand is considerably smaller than that determined for the 1,2-diaminoethane complex. Besides, the Table shows that the activation energy for the complex containing a six-membered ring, i. e. 1,3-diaminopropane, is smaller than the activation energies for the other two complexes containing five-membered diamine rings. These findings are in agreement with the known fact that five-membered chelate rings exhibit a greater stability than the corresponding six-membered ones⁶. On the basis of all aforesaid it might be assumed that the isomerization of the investigated complexes proceeds with the breaking of one bond between cobalt and nitrogen of the diamine ring, with subsequent reattachment, which may lead to a steric change. However, complete dissociation of the diamine is unlikely to occur, since, in that case, the complex would be destabilized and therefore extensively decomposed⁷, and that was not observed in the course of the experiments. These considerations are supported by the fact that the activation energy for the substitution of nitro-groups in the hexanitrocobaltate(III) ion with amino acids (about 155 kJ mol⁻¹)⁸, for which the dissociation mechanism is accepted, is considerably greater than the energies obtained in this paper. Similarly, in agreement with the assumed mechanism also stands the fact that the exchange of ¹⁵NO₂⁻ and the *cis*-nitrobis(acetylacetonato)dinitrocobaltate(III) ion takes place very slowly⁹. Finally, the proposed mechanism is consistent with the rule given by Martin and Tobe¹⁰. In the opinion of these authors the isomerization mechanism of complexes of the type [Coen₂XOH]ⁿ⁺ depends upon the strength of the Co-X bond. If this bond is strong, as it is in the case of the Co-NO₂ bond¹¹ in complexes the isomerization of which has been studied, then, an intramolecular mechanism with opening of the ring is likely to occur. On the contrary, if this bond is weak, the isomerization of the complexes is more likely to proceed via a dissociation mechanism.

The possibility that the isomerization of the investigated complexes takes place by an intramolecular twisting mechanism, namely, that in the course of the isomerization the bond between the central ion and the ligand is not broken, is less probable. In this case one would expect the slowing down of the isomerization rate of the 1,2-diaminopropane complex, which contains one additional methyl group, in comparison to the 1,2-diaminoethane complex. On the contrary, it has been established that the complex containing more voluminous 1,2-diaminopropane ligands is more rapidly isomerized than the corresponding complex containing a 1,2-diaminoethane ligands.

Finally, as regards the difference in values of the activation entropies between the 1,2-diaminoethane complex and the other two complexes (Table II), no quite satisfactory explanation could be given on the basis of the experimental data obtained so far. However, it is unlikely that this difference is due to different isomerization mechanisms of the aforementioned complexes, in view of the fact that these complexes are of very similar composition and of identical structure. This assumption is supported by the fact that the activation energies for the isomerization reactions of these complexes vary in the way which is consistent with the proposed unique mechanism for all the three complexes studied. The abovementioned difference in the activation entropies might originate from a different hydration degree of the transition complex, due to different branching and a different length of the half-separated diamine ligand. Another possible explanation for the change in $\Delta S^\ddagger$ are the different conformational requirements of the chelate rings. Ethylene-

diamine has no conformational preferences, but pn and tn do. Perhaps they must adopt another conformer before dissociation.

*

Acknowledgments. The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support, and to Mr. P. N. Radivojša for help in typing the manuscript.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ ИЗОМЕРИЗАЦИЈЕ БИС(ДИАМИН)-ДИНИТРО-КОБАЛТ(III)-КОМПЛЕКСА

РАДОСЛАВ О. ТОРОВИЋ и МИЛЕНКО Б. ЂЕЛАП

Природно-математички факултет Универзитета у Београду, ђ. ђр. 550, 11001 Београд

Испитана је кинетика *цис-џранс*-изомеризације бис(диамин)-динитро-кобалт(III)-комплекса загревањем њихових водених раствора: бис(1,2-диамино-етан)-динитро-кобалт(III)-комплекс у температурском интервалу од 80–95°, бис(1,2-диамино-пропан)-динитро-кобалт(III)-комплекс у температурском интервалу од 70–85°, бис(1,3-диамино-пропан)-динитро-кобалт(III)-комплекс у температурском интервалу од 50–65°. На основу кинетичких параметара закључено је следеће: 1) У свим испитиваним случајевима равнотежа је померена толико према *џранс*-изомеру да је супротна реакција практично занемарљива; 2) Када се пореде добивене константе брзине *цис-џранс*-изомеризације долази се до закључка да се комплекс који садржи 1,3-диамино-пропан изомеризује најбрже, затим комплекс који садржи 1,2-диамино-пропан, а најспорије се изомеризује комплекс који садржи 1,2-диамино-етан; 3) Претпостављено је да се реакције изомеризације одвијају интрамолекулским механизмом с раскидањем једног краја диаминског хелатног прстена.

(Примљено 17. новембра 1981)

REFERENCES

1. F. Basolo, R. G. Pearson, „*Mechanisms of Inorganic Reactions*”, 2nd Ed., J. Wiley, New York 1967, p. 274
2. H. F. Holtzclaw, Jr., D. P. Sheetz, B. D. McCarty, *Inorg. Synth.*, **4**, 176 (1953)
3. M. B. Ćelap, M. J. Malinar, P. N. Radivojša, *Inorg. Chem.*, **14**, 2965 (1975)
4. F. Basolo, „Stereoisomerism of Hexacovalent Atmos”, in J. C. Bailar, Jr., Editor, „*The Chemistry of the Coordination Compounds*”, Reinhold Publ. Co., New York 1956, p. 318
5. T. E. McDermott, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 246 (1969)
6. R. W. Parry, „Chelation and the Theory of Heterocyclic Ring Formation Involving Metal Ions”, in J. C. Bailar, Jr., Editor, „*The Chemistry of the Coordination Compounds*”, Reinhold Publ. Co., New York 1956, p. 227
7. Ref. 1, p. 283
8. M. B. Ćelap, T. J. Janjić, P. N. Radivojša, *Rev. Chim. min.*, **10**, 607 (1973)
9. R. J. York, R. D. Archer, *Dissertation Abstr.*, **30B**, 4031 (1970)
10. D. F. Martin, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc.*, 1388 (1962)
11. R. Herak, N. Juranić, M. B. Ćelap, *J. C. S. Chem. Comm.*, 660 (1980).

KONDUKTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON CHLOROQUIN*

KOSTA NIKOLIĆ, RADOMIR POPOVIĆ und MILANKA BODIROGA

Institut für physikalische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät, Universität Belgrad, Dr Subotića 8, YU-11000 Belgrad, und Apotheke der Militärmedizinakademie, Belgrad, Jugoslawien

(Zugegangen am 22 Oktober 1981)

Zur quantitativen Bestimmung von Chloroquin in reiner Substanz und in Tabletten wird die konduktometrische Titration mit Perchlorsäure in Eisessig oder Silikowolframsäure in Methanol vorgeschlagen. Die erhaltene konduktometrische Kurven weisen auf eine genaue und reproduzierbare Bestimmung des Endpunktes der Titration hin.

Chloroquin als Chemotherapeutica hat antiprotozoische Wirkung auf Amöben, Trypanosomen und Plasmodien und wird zur Prophylaxe und Therapie von sämtlichen Malariaformen und extraintestinalen Amöbiasen angewendet. Es sind auch andere therapeutische Eigenschaften dieser Verbindung bekannt^{1,2} und demzufolge in vielen Pharmakopöen als reine Substanz oder in verschiedenen Arzneiformen offizinell. Abhängend von pharmakopöischen Vorschriften sind verschiedene Methoden zur quantitativen Analyse Chloroquins eingesetzt, wie z. B. die turbidimetrische³, kolorimetrische⁴, gravimetrische⁵, fluorimetrische⁶ und spektral-photometrische⁷ Bestimmung. Die Elektroanalyse dieser Substanz wird durch Polarographie, Voltametrie und Amperometrie,⁸ sowie potentiometrische Titration durchgeführt.

In unserer Arbeit wird die konduktometrische Methode vorgeschlagen, mit der man mittels Perchlorsäure oder Silikowolframsäure geringe Mengen von Chloroquinphosphat bestimmen kann. Damit wird noch eine Möglichkeit gegeben um diese Substanz in reiner Form und in Tabletten elektroanalytisch genau und reproduzierbar zu bestimmen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Gerät: Conductivity Meter, Type CDM 3, Radiometer, Copenhagen, mit der Zelle PP1042. Über REA 112 High — Sensitivity Unit wird das Gerät mit dem RTS 622 Recording System verbunden und die Titration mittels automatischer Bürette ABU 12 bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Lösungen, Reagenzien, Indikatoren: Silikowolframsäure, $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/am³ 40,93 g H₄[Si(W₃O₁₀)]. 22 H₂O p. a. Merck, wurde in einem Meßkolben in 1000 cm³ Wasser aufgelöst. Zur Bestimmung des Faktors wurde 50 mg Papaverinchlorid (Trocknen 102—105°, Konstantgewicht) in 20 cm³ Wasser aufgelöst, 3 Tropfen Kongorot zugefügt und der entstandene Niederschlag durch Rühren aufgelöst. Darauf wurde mit Silikowolframsäure titriert bis rotviolette Färbung zu blau umschlägt. 1 cm³ Silikowolframsäure, $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ = 18,78 mg Papaverinchlorid.

* Diese Arbeit wurde am Kongreß der F. I. P. in Wien 5. IX. 1981 referiert.

Perchlorsäure, 0,05 mol/dm³; Methanol, p. a. Merck; Papaverinchlorid, purum, Merck; Eisessig, p. a. Merck; Kongorot, 0,2 g in 100 cm³ Wasser; Chloroquinphosphat Reinsubstanz nach Brit. Pharm.⁹; Resochin Tabl., Bayer, Leverkusen (1 Tabl. = 250 mg Chloroquinphosphat).

Die Titration mit Perchlorsäure

Die Stammlösung, 0,1%: Eine entsprechende Menge von Chloroquinphosphat (Trocken 102–105°, Konstantgewicht) wurde aufgelöst. Die zu 2,5 und 10 mg Chloroquinphosphat entsprechende Aliquote wurden in Titriergefäße übertragen, mit Eisessig auf 50 cm³ gefüllt und mit Perchlorsäure automatisch titriert. Der Endpunkt wurde graphisch bestimmt. 1 cm³ 0,05 mol/dm³ HClO₄ = 12,8975 mg Chloroquinphosphat.

Zur Bestimmung von Chloroquinphosphat in Tabletten wurde eine Menge Resochintabletten, die 100 mg Chloroquinphosphat enthält verpulvert, in einem 100 cm³ Meßkolben mit 50 cm³ Eisessig 30 Min. geschüttelt, bis zur Marke aufgefüllt und durch Glasnutsche G–4 filtriert. Hierauf wurden Volumen von 2,5 und 10 cm³ in Titriergefäße übertragen, mit Eisessig auf 50 cm³ gefüllt und wie vorher die Reinsubstanz, titriert.

Die Titration mit Silikowolframsäure

Die Stammlösung, 0,1%: Es wurde 100 mg Chloroquinphosphat in einem 100 cm³ Meßkolben mit 2 cm³ Wasser aufgelöst und mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Davon wurden 2,5 und 10 cm³ in Titriergefäße übertragen, mit Methanol auf 50 cm³ gefüllt und mit Silikowolframsäure automatisch titriert. Der Endpunkt wurde graphisch bestimmt. 1 cm³ 1,25 · 10⁻² mol/dm³ Silikowolframsäure = 12,8975 mg Chloroquinphosphat.

Zur Bestimmung dieser Substanz in Tabletten wurde eine Menge Resochintabletten, die 100 mg Reinsubstanz enthält gepulvert, in einem 100 cm³ Meßkolben mit 5 cm³ Wasser 15 Min. geschüttelt, mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt und durch eine Glasnutsche G–4 filtriert. Weiter verfährt man wie bei der Bestimmung der Reinsubstanz.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tab. I sind die Ergebnisse der konduktometrischen Titration von Chloroquinphosphat als Reinsubstanz und in Tabletten mittels Perchlorsäure oder Silikowolframsäure dargestellt.

TABELLE I. Ergebnisse der konduktometrischen Titrations.
Mittelwerte aus je 7 Titrations

Titrierte Substanz	Bingewogen in mg	T i t r a n t	
		Silikowolframsäure Gefunden in mg	Perchlorsäure Gefunden in mg
Chloroquinphosphat	2,0 5,0 10,0	2,02 ± 0,05* 5,01 ± 0,05 10,0 ± 0,1	2,06 ± 0,05* 4,9 ± 0,1 9,9 ± 0,1
Resochin Tabletten à 250 mg „Bayer“	2,0 5,0 10,0	2,02 ± 0,05 5,0 ± 0,1 9,9 ± 0,1	1,99 ± 0,05 4,9 ± 0,1 10,0 ± 0,1

* Standardabweichung des Mediums

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den eingewogenen und durch die konduktometrische Titration gefundenen Mengen von Chloroquinphosphat erkennen. Sehr geringe Standardabweichungen weisen auf eine gute Reproduzierbarkeit dieser Methode hin, die besonders bei der Bestimmung von kleinen Mengen ausgeprägt ist.

Zur konduktometrischen Titration sind solche quantitative chemische Reaktionen gewählt, die in geeigneten Lösungen solche Änderungen der Leitungsfähigkeit hervorrufen, welche konduktometrische Kurven geeigneter Form verfertigen ermöglichen. Da drei Stickstoffatome in der Chloroquinmolekül verschiedene basische Eigenschaften äußern, sollte man erwarten, daß die Protonierung in verschiedenen sauren Medien erfolgen kann, was auf den Charakter der konduktometrischen Kurven Einfluß haben könnte. Deshalb wurden Absorptionspektren von Chloroquin in Lösungen von verschiedenen Aciditäten geprüft und zwar in der Schwefelsäurelösung, $H = -0,7$ der Hammet'schen Skala, sowie in Eisessig, wobei beinahe identische Spektren erhalten wurden (Abb. 1).

Auf Grund von diesen Absorptionspektren kann man annehmen, daß der tertiäre Stickstoffatom im Diäthylaminorest und jener im Chinolinring protonisiert sind, und demzufolge bei der Titration mittels Perchlorsäure beträgt das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem Titrant und Titrand 2:1. Wenngleich die beide Stickstoffatome protonisiert sind, kann man dies an der konduktometrischen

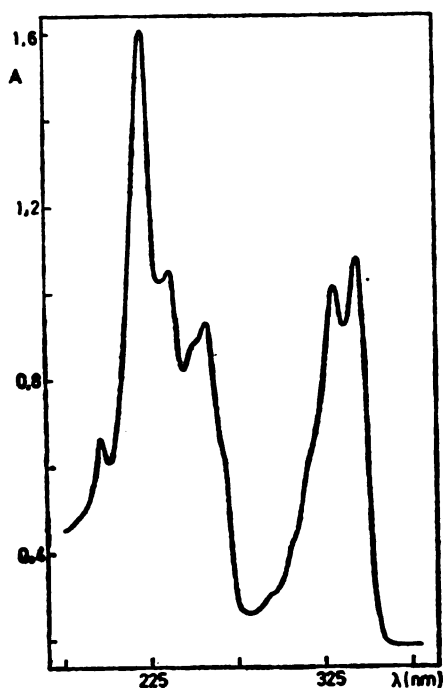


Abb. 1. Absorptionspektren von 10^{-4} mol/dm³ Chloroquinphosphat in Eisessig.

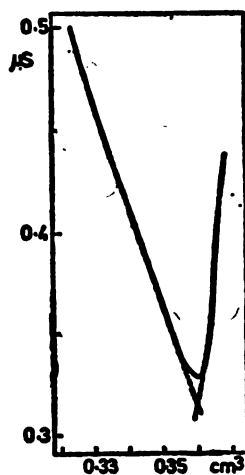


Abb. 2. Die konduktometrische Titrationskurve von Chloroquin mit 0,05 mol/dm³ Perchlorsäure.

Kurve (Abb. 2) im Einzelnen nicht erkennen, weil nur ein Knickpunkt den Endpunkt der Titration bezeichnet, worauf wegen den schnellen Wasserstoffionen eine Steigerung der Leitungsfähigkeit eintrat. Aus dem Charakter der konduktometrischen Kurve geht hervor, daß man den Endpunkt genau und reproduzierbar bestimmen kann.

Die erhaltene Ergebnisse zeigen daß sich keine Solvolyse zugetragen hätte, die unerwünschte Konkurrenzreaktionen hervorbringen könnte. Wie bei reiner Substanz wurde auch bei der Bestimmung des Chloroquins in Tabletten mit Perchlorsäure der gleiche Typ der konduktometrischen Kurve erhalten. Man kann daraus beschließen, daß Substanzen die zur Herstellung von Tabletten dienen, keinen Einfluß auf die Leitungsfähigkeit und Genauigkeit der Bestimmung haben.

Auch bei der bilogarithmischen konduktometrischen Kurve, die bei der Titration mittels Perchlorsäure erhalten wurde, kann man zwei Knickpunkte, welche die Protonierung den einzelnen Stickstoffatome bedeuten sollte, nicht erkennen. Der Potential der Glaselektrode ändert sich im Laufe der Titration, als ob ein Stickstoffatom protonisiert wäre.

Auch bei der Titration mit Silikowolframsäure ergab sich zwischen dem Titrant und Titrand das stöchiometrische Verhältnis 2:1. Wegen geringer Löslichkeit des Reaktionsproduktes wurde die konduktometrische Titration in Methanol durchgeführt, wobei sich keine Kopräzipitation ereignete, die die Genauigkeit der Bestimmung beeinflussen könnte.

Die Reaktion mit Silikowolframsäure ist quantitativ und durch Substanzen die zur Tablettenherstellung dienen nicht gestört. Der Charakter der konduktometrischen Kurve stimmt völlig mit jenem der bei der Bestimmung mit Perchlorsäure erhalten wurde überein, was eine befriedigende Genauigkeit der Bestimmung Chloroquins ermöglicht.

Die automatische Ausführung der konduktometrischen Titration gibt die Möglichkeit, Chloroquin in Tabletten rasch zu bestimmen, da man das Ausschütteln vermeidet, was ein großer Vorzug darstellt in bezug auf andere Methoden, bei denen eine ganze Reihe von analytischen Operationen nötig sind um Chloroquin in Zustand zu bringen der zur quantitativen Bestimmung geeignet wäre.

*

Für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit sind wir der Wissenschaftsgemeinschaft S. R. Serbiens zu Dank verpflichtet.

ИЗВОД

КОНДУКТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ХЛОРОХИНА

КОСТА НИКОЛИЋ, РАДОМИР ПОПОВИЋ и МИЛАНКА БОДИРОГА

Институт за физичку хемију, Фармацеутички факултет, Београд и Апошека Војномедицинске академије, Београд

Предложена је метода кондуктометријског одређивања хлорохина у чистој супстанцији и таблетама. Титрација је извођена са перхлоратном киселином у глацијалној сирћетној киселини и са силиковолфрамовом киселином у метанолу. Промене у проводљивости титрираних раствора су таквог карактера да дају кондуктометријске криве подесних облика за одређивање завршне тачке титрације, па су добијени тачни и репродуктивни резултати. Метода је погодна за одређивање малих количина хлорохина у супстанцији и галенским препаратима.

(Примљено 22. октобра 1981)

LITERATURVERZEICHNIS

1. S. L. Goodman, A. Gilman, „*The Pharmacological Basis of Therapeutics*,” Fifth Ed., S. 1049, Macmillan Publishing Co., Inc., New York 1975
2. G. Erhart, H. Ruschig, „*Arzneimittel*,” Bd. 5, S. 178, Verlag Chemie, Weinheim 1972
3. G. Fuhrman, *Z. Tropenmed. Parasitol.* **2**, 279 (1950); [*C. A.*, **45**, 3019 (1951)]
4. G. Fuhrman, *Bull. World Health Organisation*, **22**, 663 (1960); [*C. A.*, **55**, 12525 (1961)]
5. P. M. Parikh, S. P. Mukherji, *Indian J. Pharm.* **25**, 269 (1963); [*C. A.*, **59**, 8544 (1963)]
6. J. Fournel, *Ann. Pharm. Franc.* **24**, 133 (1966)
7. E. Paulini, *Rev. brasil. malarial. e doenças trop.* **7**, 329 (1955); [*C. A.*, **50**, 10987 (1956)]
8. A. Heyndrick, Bowen, *J. Pharm. Belg.* **11**, 13 (1956)
9. *British Pharmacopoeia*, S. 100, Her Majestys Stationery Office, London 1973.

A MODIFIED ISHII-OTTO METHOD FOR MULTISTAGE MULTICOMPONENT SEPARATION CALCULATION WITH STAGE EFFICIENCIES INCLUDED

RATOMIR N. PAUNOVIĆ, MILOVAN R. JANKOVIĆ and BILJANA D. ŠKRBIĆ

Institute of Petrochemistry, Gas, Oil and Chemical Engineering, Faculty of Technology, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia

(Received 21 September 1981)

A computational method for the calculations of multistage multicomponent separations, by a modified Ishii-Otto procedure, is presented. In contrast to the original Ishii-Otto algorithm, the modified method enables the stage efficiencies to be considered. The computer program provides calculations of distillation columns, absorbers and reboiled absorbers, with real trays and a real thermodynamic model of multicomponent mixtures.

The present work was undertaken with the intention to develop a modification of the Ishii-Otto^{1,2} convergence scheme. Our modified method provides for the inclusion of the Murphree stage efficiencies in the model equations.

MODEL EQUATIONS

The generalized separation device model used by previous authors¹, when supplemented by the Murphree stage efficiencies, can be represented as:

Over-all material balances (*M*-equations):

$$F_j + L_{j-1} + V_{j+1} - (L_j + SL_j) - (V_j + SV_j) = M_j; \quad 1 \leq j \leq N. \quad (1)$$

Component material balances (*C*-equations):

$$F_j Z_{i,j} + L_{j-1} X_{i,j-1} + V_{j+1} Y_{i,j+1} - (L_j + SL_j) X_{i,j} - (V_j + SV_j) Y_{i,j} = C_{i,j}; \quad 1 \leq i \leq NCP, \quad 1 \leq j \leq N. \quad (2)$$

Energy balances (*E*-equations):

$$F_j H_{Fj} + Q_j + L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - (L_j + SL_j) h_j - (V_j + SV_j) H_j = E_j; \quad 1 \leq j \leq N. \quad (3)$$

Summation equations (*S*-equations):

$$\sum_{i=1}^{NCP} X_{i,j} - 1.0 = S_j; \quad 1 \leq j \leq N \quad (4a)$$

$$\text{or } \sum_{i=1}^{NCP} Y_{i,j} - 1.0 = S_j; \quad 1 \leq j \leq N. \quad (4b)$$

Equilibrium relationships (*P*-equations):

$$\eta_{i,j} K_{i,j} X_{i,j} - Y_{i,j} + (1 - \eta_{i,j}) Y_{i,j+1} = P_{i,j}; \quad 1 \leq i \leq NCP, \quad 1 \leq j \leq N \quad (5)$$

derived from the Murphree vapour phase stage efficiency:

$$\eta_{i,j} = (Y_{i,j} - Y_{i,j+1}) / (K_{i,j} X_{i,j} - Y_{i,j+1})$$

LINEARIZATION

Following the development of Ishii and Otto⁴, the following relations were assumed in the course of linearization: $K_{i,j} \simeq K_{i,j}(P_j, T_j, X_{i,j})$, $H_j \simeq H_j(P_j, T_j)$, $h_j \simeq h_j(P_j, T_j)$, $\eta_{i,j} \simeq \text{const.}$

The linearized model equations are as follows. Over-all material balances:

$$\Delta L_{j-1} + \Delta V_{j+1} - \Delta L_j - \Delta V_j = -M_j$$

$$\text{or } \Delta L_j = \sum_{k=1}^j M_k + \Delta V_{j+1} - \Delta V_1. \quad (6)$$

By introducing eqs (6) into the prelinearized C-equations, one may obtain:

$$L_{j-1} \Delta X_{i,j-1} - (L_j + S L_j) \Delta X_{i,j} - (V_j + S V_j) \Delta Y_{i,j} + V_{j+1} \Delta Y_{i,j+1} + (X_{i,j} - Y_{i,j+1}) \Delta V_1 + (X_{i,j-1} - Y_{i,j}) \Delta V_j + (Y_{i,j+1} - X_{i,j}) \Delta V_{j+1} = m_{i,j}$$

or, in matrix form:

$$\begin{bmatrix} b_{i,1} & & & & & \\ a_{i,2} & b_{i,2} & & & & \\ & & a_{i,3} & b_{i,3} & & \\ & & & & a_{i,N-1} & b_{i,N-1} \\ & & & & a_{i,N} & b_{i,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta X_{i,1} \\ \Delta X_{i,2} \\ \vdots \\ \Delta X_{i,j} \\ \vdots \\ \Delta X_{i,N-1} \\ \Delta X_{i,N} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c_{i,1} & d_{i,1} & & & & \\ & c_{i,2} & d_{i,2} & & & \\ & & & c_{i,j} & d_{i,j} & \\ & & & & & c_{i,N-1} & d_{i,N-1} \\ & & & & & c_{i,N} & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta Y_{i,1} \\ \Delta Y_{i,2} \\ \vdots \\ \Delta Y_{i,j} \\ \vdots \\ \Delta Y_{i,N-1} \\ \Delta Y_{i,N} \end{bmatrix} +$$

$$\begin{bmatrix} \alpha_{i,1} + f_{i,1} g_{i,1} \\ \alpha_{i,2} & f_{i,2} g_{i,2} \\ \alpha_{i,j} & & f_{i,j} g_{i,j} \\ \alpha_{i,N-1} & & f_{i,N-1} g_{i,N-1} \\ \alpha_{i,N} & & & f_{i,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta V_1 \\ \Delta V_2 \\ \vdots \\ \Delta V_j \\ \vdots \\ \Delta V_{N-1} \\ \Delta V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{i,1} \\ m_{i,2} \\ \vdots \\ m_{i,j} \\ \vdots \\ m_{i,N-1} \\ m_{i,N} \end{bmatrix} \quad (7)$$

After eliminating the ΔL terms from eqs (6), the linearized energy balances are as follows:

$$\begin{aligned} L_{j-1} \frac{\partial h_j}{\partial T_{j-1}} T_{j-1} - \left[(V_j + S V_j) \frac{\partial H_j}{\partial T_j} + \right. \\ \left. + (L_j + S L_j) \frac{\partial h_j}{\partial T_j} \right] \Delta T_j + V_{j+1} \frac{\partial H_{j+1}}{\partial T_{j+1}} \Delta T_{j+1} + \\ + (h_j - h_{j-1}) \Delta V_1 + (h_{j-1} - H_j) \Delta V_j + (H_{j+1} - h_j) \Delta V_{j+1} = u_j \end{aligned}$$

or, in matrix form:

$$\begin{bmatrix} q_1 & r_1 \\ q_2 & q_2 & r_2 \\ & & p_j & q_j & r_j \\ & & & & p_{N-1} & q_{N-1} & r_{N-1} \\ & & & & p_N & q_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta T_1 \\ \Delta T_2 \\ \vdots \\ \Delta T_j \\ \vdots \\ \Delta T_{N-1} \\ \Delta T_N \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \beta_1 + s_1 & t_1 \\ \beta_2 & s_2 & t_2 \\ & & \beta_j & s_j & t_j \\ & & & & \beta_{N-1} & s_{N-1} & t_{N-1} \\ & & & & \beta_N & s_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta V_1 \\ \Delta V_2 \\ \vdots \\ \Delta V_j \\ \vdots \\ \Delta V_{N-1} \\ \Delta V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_j \\ \vdots \\ u_{N-1} \\ u_N \end{bmatrix} \quad (8)$$

The strict application of eqs (7) and (8) is to an absorber-type problem; for a distillation problem, the condenser and reboiler loads must be solved for, in place of ΔV_1 and ΔV_2 , as discussed by Ishii and Otto¹.

Linearized S-equations for the vapour phase are represented as:

$$\sum_{i=1}^{NCP} \Delta Y_{i,j} = -S_{j,}. \quad (9)$$

Linearized P -equations are as follows:

$$\left(\eta_{t,j} K_{t,j} + \eta_{t,j} X_{t,j} \frac{\partial K_{t,j}}{\partial X_{t,j}} \right) \Delta X_{t,j} - \Delta Y_{t,j} +$$

$$(1 - \eta_{t,j}) \Delta Y_{t,j+1} + \eta_{t,j} X_{t,j} \frac{\eta K_{t,j}}{\partial T_j} \Delta T_j = -P_{t,j}$$

or, in matrix form:

$$\begin{bmatrix} e_{t,1} & & & & \\ & e_{t,2} & & & \\ & & e_{t,j} & & \\ & & & e_{t,N-1} & \\ & & & & e_{t,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta X_{t,1} \\ \Delta X_{t,2} \\ \vdots \\ \Delta X_{t,j} \\ \vdots \\ \Delta X_{t,N-1} \\ \Delta X_{t,N} \end{bmatrix} +$$

$$\begin{bmatrix} l_{t,1} & n_{t,1} & & & \\ & l_{t,2} & n_{t,2} & & \\ & & l_{t,j} & n_{t,j} & \\ & & & l_{t,N-1} & n_{t,N-1} \\ & & & & l_{t,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta Y_{t,1} \\ \Delta Y_{t,2} \\ \vdots \\ \Delta Y_{t,j} \\ \vdots \\ \Delta Y_{t,N-1} \\ \Delta Y_{t,N} \end{bmatrix} +$$

$$\begin{bmatrix} h_{t,1} & & & & \\ & h_{t,2} & & & \\ & & h_{t,j} & & \\ & & & h_{t,N-1} & \\ & & & & h_{t,N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta T_1 \\ \Delta T_2 \\ \vdots \\ \Delta T_j \\ \vdots \\ \Delta T_{N-1} \\ \Delta T_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{t,1} \\ p_{t,2} \\ \vdots \\ p_{t,j} \\ \vdots \\ p_{t,N-1} \\ p_{t,N} \end{bmatrix} \quad (10)$$

METHOD OF SOLUTION

First of all, the initial values for the V_j 's and T_j 's are selected. By using the M -equations (1) one then obtains the initial estimates for the L_j 's. By substitution of unit $\eta_{t,j}$'s and ideal $K_{t,j}$'s into eqs (5) and the subsequent introduction of eqs (5) into eqs (2), a tridiagonal system is obtained, which may be solved for $X_{t,j}$'s with the Thomas algorithm³.

The recommended procedure for solving eqs (7), (8), (9) and (10) is as follows:

1. The matrices premultiplying the vectors ΔX_j 's in eq. (10) are converted to unit matrices

$$\mathbf{I}\Delta\mathbf{X}_i + \mathbf{R}_i\Delta\mathbf{Y}_i + \mathbf{S}_i\Delta\mathbf{T} = \mathbf{G}_i. \quad (11)$$

2. The vectors $\Delta\mathbf{X}_i$ are introduced into eqs (7) from eqs (11) to obtain:

$$(\mathbf{U}_i - \mathbf{H}_i\mathbf{R}_i) \Delta\mathbf{Y}_i + \mathbf{Q}_i\Delta\mathbf{V} - \mathbf{H}_i\mathbf{S}_i\Delta\mathbf{T} = \mathbf{F}_i - \mathbf{H}_i\mathbf{G}_i. \quad (12)$$

3. The matrices premultiplying the vectors $\Delta\mathbf{Y}_i$ in eqs (12) are converted to unit matrices by premultiplying the equations with matrices $(\mathbf{U}_i - \mathbf{H}_i\mathbf{R}_i)^{-1}$

$$\mathbf{I}\Delta\mathbf{Y}_i + \mathbf{B}_i\Delta\mathbf{V} - \mathbf{C}_i\Delta\mathbf{T} = \mathbf{D}_i. \quad (13)$$

4. Equations (13) are summed over $i = 1 \rightarrow NCP$

$$\mathbf{I}\sum\Delta\mathbf{Y}_i + \mathbf{B}\Delta\mathbf{V} - \mathbf{C}\Delta\mathbf{T} = \mathbf{D} \quad (14)$$

5. The vector $\sum\Delta\mathbf{Y}_i$ is eliminated from eq. (14) by substituting eq. (9)

$$\mathbf{B}\Delta\mathbf{V} - \mathbf{C}\Delta\mathbf{T} = \mathbf{D} + \mathbf{S}. \quad (15)$$

6. The matrix premultiplying the vector $\Delta\mathbf{T}$ in eq. (8) is converted to a unit matrix:

$$\mathbf{I}\Delta\mathbf{T} + \mathbf{A}\Delta\mathbf{V} = \mathbf{E}. \quad (16)$$

7. Equations (15) and (16) are solved simultaneously for $\Delta\mathbf{T}$ and $\Delta\mathbf{V}$, then eqs (13) are solved for $\Delta\mathbf{Y}_i$ and finally, eqs (11) are solved for $\Delta\mathbf{X}_i$.

8. The new V_j 's, $T_{i,j}$'s and $Y_{i,j}$'s values are calculated as:

$$V_j^{k+1} = V_j^k + \tau\Delta V_j \quad (17)$$

$$T_j^{k+1} = T_j^k + \tau\Delta T_j \quad (18)$$

$$X_{i,j}^{k+1} = X_{i,j}^k + \tau\Delta X_{i,j} \quad (19)$$

$$Y_{i,j}^{k+1} = Y_{i,j}^k + \tau\Delta Y_{i,j} \quad (20)$$

The L_j 's are calculated to satisfy eq. (1) with $S_j=0$. The value for τ in eqs (17) - (20) is chosen so that the condition $CRIT^{k+1} \leq CRIT^k$ is satisfied, where $CRIT$ is defined as

$$CRIT = \sum_{j=1}^N \left[\left(\sum_{i=1}^{NCP} Y_{i,j} - 1 \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{NCP} X_{i,j} - 1 \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{NCP} P_{i,j} \right)^2 \right] / NCP + \left(\frac{E_j}{F_j H_{Fj} + Q_j + L_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1}} \right)^2 \quad (21)$$

9. The new stage variables are used to obtain coefficients for eqs (7), (8) and (10) for the next iteration. Calculations are completed when a convergence criterion such as the following is satisfied:

$$CRIT/N < \epsilon \quad (22)$$

TEST OF THE PROGRAM

The main characteristics of the computer FORTRAN program using the proposed procedure are as follows:

- both distillation and absorption problems are processed;
- the rigorous thermodynamic properties package based on the Redlich-Kwong-Soave² equation of state is incorporated;
- the modifications of the Ishii-Otto scheme, proposed by Shah and Bisnnoi² are included;
- the columns having equilibrium stages ($\eta_{i,j}=1$) could also be handled.

The program was tested for a variety of distillation column, absorber and reboiled absorber problems⁴⁻⁶. The tests proved that, in view of the required number of iterations, the proposed procedure has the same convergence characteristics as the Ishii-Otto convergence scheme. Moreover, under the same specifications, the two methods have similar requirements for computational time. The capability of the program to simulate an industrial distillation column is demonstrated by the following example. The column is a debutanizer operating in a natural gas processing plant of the Naftagas Company in Vojvodina. It consists

TABLE I. Comparison of computational results to plant data for debutanizer

	C o m p o s i t i o n (kmol)	
	Computational results	Plant data
Top product		
C_3	0.49	0.49
iC_4	18.77	18.87
nC_4	15.30	15.36
Bottom product		
iC_4	0.08	0.02
nC_4	0.91	0.97
iC_5	8.34	8.35
nC_5	13.45	13.45

of 37 real stages and operates at a pressure of 689 kPa with a reflux ratio of 1.9527. Feed at 345.15 K is supplied to stage 22. The total condenser is approximated to a partial one by specifying the top product to contain 0.1% of vapour. For the calculation of the Murphree stage efficiencies, the empirical model of Drickamer and Bradford⁷ was used. The computational results for the compositions, obtained with the present procedure are compared to the plant data⁸ in Table I. The comparison indicates close agreement between the simulated results and the plant performance.

CONCLUSIONS

The proposed procedure is successful for a wide range of problems including distillation columns, absorbers and reboiled absorbers. Namely, the good characteristics of the Ishii-Otto method are retained along with the included Murphree tray efficiencies.

Acknowledgements. This work was supported by the Scientific Fund of SAP Vojvodina. Thanks are also due to Dr A. Tolić for his suggestions.

NOMENCLATURE

a, b, c	—	matrix elements
A	—	$N \times N$ matrix
B	—	$N \times$ matrix
C	—	function defined by eq. (2)
C	—	$N \times N$ matrix
CRIT	—	defined by eq. (21)
D	—	column vector
d, e	—	matrix elements
E	—	function defined by eq. (3)
E	—	column vector
f, g, h	—	matrix elements
F	—	column vector
F	—	molar feed rate [kmol/h]
G	—	column vector
h	—	enthalpy of liquid [J/mol]
H	—	enthalpy of vapour [J/mol]
H	—	$N \times N$ matrix
I	—	unit matrix
k	—	iteration number
K	—	equilibrium ratio
l	—	matrix element
L	—	molar liquid flow rate [kmol/h]
m	—	column vector element
M	—	function defined by eq. (4)
n	—	matrix element
N	—	total number of stages
NCP	—	total number of components
p	—	column vector element
p, q, r	—	matrix elements
P	—	function defined by eq. (5)
P	—	pressure [kPa]
Q	—	heat duty [kJ/h]
Q	—	column vector
R	—	$N \times N$ matrix
s, t	—	matrix elements
S	—	function defined by eqs. (4a) and (4b)
S	—	column vector
SL	—	molar flow rate of liquid side stream [kmol/h]
SV	—	molar flow rate of vapour side stream [kmol/h]
t	—	matrix parameter
t	—	parameter in eqs. (17) — (20)
T	—	temperature [K]
ΔT	—	column vector
u	—	column vector element
U	—	$N \times N$ matrix
V	—	molar vapour flow rate [kmol/h]

ΔV	—	column vector
X	—	composition of liquid, mole fraction
$\Sigma \Delta X$	—	column vector
ΔX	—	column vector
Y	—	composition of vapour, mole fraction
$\Sigma \Delta Y$	—	column vector
ΔY	—	column vector
Z	—	composition of feed, mole fraction

ИЗВОД

МОДИФИКОВАНА ISHII-ОТТО МЕТОДА ЗА ПРОРАЧУН СЕПАРАЦИОНИХ КОЛОНА, КОЈА УКЉУЧУЈЕ ЕФИКАСНОСТ ПОДА

Институт за петрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет, Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад

У раду је приказана модификована Ishii-Otto метода за прорачун сепарационих колона. За разлику од оригиналног Ishii-Otto алгоритма модификовани поступак омогућује укључивање ефикасности подова. Формирани компјутерски програм омогућује укључивање дестилационих колона, апсорбера и ребојлованих апсорбера са реалним подовима и реалним термодинамичким моделом мултикомпонентних смеша.

(Примљено 21. септембра 1981)

REFERENCES

1. Y. Ishii, E. D. Otto, *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 601 (1973)
2. M. K. Shah, P. R. Bishnoi, *Ibid.*, **56**, 478 (1978)
3. J. C. Wang, G. E. Henke, *Hydrocarbon Process.*, **45**, 155 (1966)
4. M. Janković, *Diploma work*, Univ. of Novi Sad 1980
5. B. Škrbić, *M. Sc. Thesis*, Univ. of Novi Sad 1980
6. B. Škrbić, R. Paunović, M. Janković, A. Tolić, „A comparative analysis of methods for distillation columns computation”, Paper presented at the 2nd Yugoslav-Italian-Austrian Chem. Eng. Conference, Ljubljana, September 15–18, 1980
7. H. G. Dickamer, S. R. Bradford, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **39**, 349 (1943)
8. D. Lalić, *M. Sc. Thesis*, University of Novi Sad, 1973.

ОДРЕЂИВАЊЕ КОЕФИЦИЈЕНТА ДИФУЗИЈЕ АНТИМОНА У РАСТВОРУ ИНДИЈУМА

ВЕСНА Б. ЈОВИЋ, ЗОРАН Г. ЂУРИЋ и ЛИДИЈА Ф. НОВАКОВИЋ

Институт за хемију, технологију и металургију, Његовеа 12, 11000 Београд

(Примљено 9. септембра 1981; ревидирано 14. децембра 1981)

Поређењем експериментално утврђене зависности дебљине епитаксијалних слојева InSb од времена раста и одговарајуће теоријске зависности, одређен је коефицијент дифузије антимоно у растопу индијума за две почетне температуре раста, 724 и 674,5 К. За температуру 724 К коефицијент дифузије антимоно има вредност $3,3 \cdot 10^{-5}$, а за 674,5 К, $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Познато је да највећи број биполарних полупроводничких направа захтева прецизно дефинисане, како геометријске, тако и све друге параметре као што су: униформност и морфологија емитерске и базне области р—п споја, врсту и профил расподеле примесе, итд. Једна од новијих метода формирања р—п хомо и хетероспојева је тзв. метод течне епитаксије, који је посебно нашао широку примену при изради оптоелектронских компоненти као што су полупроводнички ласери, фотодетектори, итд.

Важан параметар, кога је при расту епитаксијалних слојева неопходно познавати је његова дебљина, односно брзина раста у функцији почетне температуре раста, степена потхлађености раствора у тренутку отпочињања раста, брзине хлађења, дебљине раствора из кога се врши нарастање слоја и времена. Код највећег броја III—IV једињења експериментално је констатовано да је коефицијент депозиционе ефикасности⁵, који се дефинише као однос експериментално одређене дебљине слоја и дебљине слоја која би се добила када би сав материјал пресићења настао услед одговарајућег снижења температуре био депонован, много мањи од јединице. Тако се у нашим експериментима за температуру почетка раста од 724 К вредност коефицијента депозиционе ефикасности налазила између 0,07 и 0,15.

Опште прихваћено објашњење^{5,6,11}, за овако мале експериментално одређене вредности коефицијента депозиционе ефикасности, се састоји у чињеници да је процес који одређује брзину ове хетерогене кристализације дифузија раствора кроз раствор ка међуповршини раста, при чему је вучна сила за овај процес концентрациони градијент који настаје услед осиромашења раствора у граничном слоју на међуповршини раста.

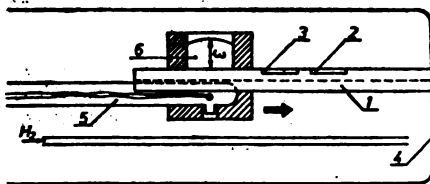
Овај рад је посвећен одређивању коефицијента дифузије антимоно у раствору индијума и колико нам је познато, до сада овај податак није објављен у литератури.

ЕКСПЕРИМЕНТ

На монокристалној подлози InSb p-типа (допант Ge, концентрација носилаца $(5,18 - 6,68) \cdot 10^{15}$ носилаца cm^{-3} на 77 K), са густином дислокација мањом од 2000 по cm^2 , вршено је нарастање монокристалног слоја InSb n⁺ типа. Оријентација подлоге је била (111), дебљина око 400 μm , а површина 1 cm^2 . Допант у епитаксијалном слоју је био Те и његова концентрација у раствору ни у једном експерименту није била већа од $5 \cdot 10^{15}$ атома cm^{-3} , што је имало за резултат да концентрација јонизованих донорских примеса у епитаксијалном слоју буде $1,2 \cdot 10^{15}$ носилаца cm^{-3} .

Експерименти су извођени у хоризонталној клизећој лађици израђеној од графита спектроскопске чистоће. Скица лађице приказана је на сл. 1.

Треба уочити да ова конструкција лађице омогућава контролу температуре баш испод раствора из кога се врши нарастање слоја, јер термопар у кварцној облози служи и као вођица при померању лађице. На лењиру поред подлоге на којој се депонује слој, постоји и подлога InSb за засићавање чија је функција да обезбеди равнотежну концентрацију антимова у раствору индијума за дату почетну температуру раста. Постојање подлоге за засићење такође пружа могућност да се из истог раствора изврши већи број нарастања епитаксијалних слојева. Редукциона атмосфера у систему је обезбеђивана протоком водоника чија је тачка росе на излазу из система била -64°C , што одговара садржају водене паре од око 17 ppm.



Слика 1 Figure

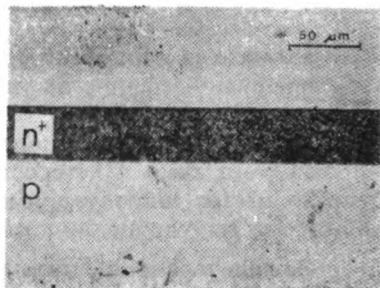
Схематски приказ система за течну епитаксију (1) Лењир који носи подлогу на којој се врши нарастање епитаксијалног слоја (2) и подлогу за засићавање раствора (3). Лењир се својим крајем ослања на дно кварцне цеви (4). (5) Хромел-алумел термопар у кварцној облози која служи и као вођица носача раствора (6)

Schematic representation of a system for liquid phase epitaxy (1). Slider which carries the substrate for growing the epitaxial layer (2), and substrate for solution saturation (3). The end of the slider rests at the bottom of the quartz tube (4). Chromel-alumel thermocouple (5) in the quartz envelope which serves as a guide for the solution holder.

Пре почетка припреме подлоге на којој ће се одвијати нарастање слоја, извршена је хемијским нагризањем идентификација антимонове (111) равни^{2,3}. У свим експериментима чији ће резултати бити приказани, раст слоја се одвијао на Sb (111) равни.

Експериментална процедура раста слоја се укратко састојала у следећем:

Монокристална подлога, претходно механички исполирана до високог сјаја, је непосредно пред убацивање у систем нагризана у раствору са полирајућим својствима^{3,4},



Слика 2 Figure

Хемијски обојен n⁺-p спој на попречном пресеку узорка

n⁺-p junction on a cleaved face which has been delineated by chemical etching.

затим у HF и после детаљног испирања дејонизованом водом сушена, у обеспрашеној атмосфери, азотом. Пре припреме подлоге одређене количине конститутената раствора (In, Sb и Te) су биле убациване у лађицу и после извршене хомогенизације убациване су на горе описани начин припремљене подлоге за засићавање и раст слоја. Количине конститутената раствора (In, Sb) одређене су тако да растоп буде у термодинамичкој равнотежи са подлогом на температури почетка раста слоја. Због могућих нетачности у овом одређивању непосредно пред раст слоја извршено је накнадно засићавање раствора над подлогом која је за то предвиђена, а на задатој температури раста. После завршеног засићавања, раствор се доводи у контакт са подлогом за раст која се налази на истој температури као и засићен раствор и отпочиње се са хлађењем. Због остварене равнотежне растворљивости антимона у раствору индијума за дату температуру почетка раста, овај начин хлађења се назива равнотежним хлађењем.

Дебљине нараслих епитаксијалних слојева су мерене металуршким микроскопом. Пре одређивања, попречни пресек узорка са слојем је хемијски бојен у раствору 3 HNO₃ (65 теж. %): 2 HF (50 теж. %): 2 HAc (глиц.) при чему је састав раствора дат у запреминским односима. На сл. 2. је приказан хемијски обојен попречни пресек узорка из експеримента за који је температура почетка раста била 724 K. Са слике се види да је међуповршина p⁺ — p слоја врло равна.

ТЕОРИЈА

При извођењу теоријске зависности дебљине нараслог епитаксијалног слоја од времена раста уобичајено је да се полази од следећих претпоставки^{5,10}.

У систему овакве геометрије где се подлога налази у хоризонталном положају и испод раствора, природна конвекција је врло слаба⁶, а доминантан начин транспорта антимона ка међуповршини раста је дифузија. Међуповршина подлоге и раствора је равна, а раствор се може сматрати изотермским. Задњом усвојеном претпоставком се исказује чињеница да је термичка дифузивност за неколико редова величине већа од коефицијента самодифузије конститутената раствора.

Следећи услов, чије смо егзактно остварење обезбедили самом поставком експеримента, је постојање термодинамичке равнотеже између раствора и подлоге у моменту отпочињања хлађења.

С обзиром да у моменту отпочињања хлађења постоји равнотежа раствора и подлоге, веза атомског удела антимона у раствору (y) и температуре ликвидуса се изражава једначином Vieland-a⁷.

$$T = \frac{\Delta S_f T_m + 2a(0,5 - y)^2}{\Delta S_f + 2b(0,5 - y)^2 + R \ln [4y(1 - y)]}$$

У овој једначини за равнотежну ликвидус линију In—Sb система, употребљени симболи имају следеће значење: $\Delta S_f = 60$ J/mol K, промена ентропије топљења InSb⁸, $T_m = 798$ K, температура топљења InSb⁸. Коефицијенти $a = 14235$ J/mol и $b = 50,24$ J/mol K⁹ су повезани са параметром међудејства α у течној фази: $a = a - bT$. R је универзална гасна константа.

У даљем прорачуну смо сматрали да додаток допанта, Te, не утиче на равнотежну растворљивост антимона у индијуму с обзиром на његову малу концентрацију у раствору.

Концентрација антимона на слободној површини раствора се не мења са временом у периоду раста епитаксијалног слоја, тј. увели смо претпоставку да је раствор полубесконачан. Овај услов је еквивалентан услову да време

раста слоја (t) буде много мање од дифузног времена τ , где је $\tau = \omega^2/D$, ω је дебљина раствора из кога слој расте, а D је коефицијент дифузије антима у раствору.

Такође је претпостављено да су коефицијент дифузије антима и нагиб криве ликвидуса приближно константни у задатом температурном интервалу хлађења. Ове две претпоставке имају своје оправдање с обзиром на довољно малу величину температурних интервала са којима се срећемо у процесу течне епитаксије.

Из свега реченог следи да се транспорт антима ка подлози одвија дифузијом са места где је његова концентрација константна у времену и дата са $C(t, \infty) = C_0$, ка међуповршини раста где је његова концентрација у времену дата као $C(0, t)$, и зависи од примењене технике раста. У случају равнотежног хлађења $C(0, t) = C_0 - Vt/m$, где је V — брзина хлађења, а m нагиб линије ликвидуса одређен из Vieland-ове једначине:

$$m = \frac{dT}{dy} = \frac{4\Delta S_f(0,5-y)(T_m b - a) + 4a R(0,5-y) \ln[4y(1-y)]}{\{\Delta S_f + 2b(0,5-y)^2 - R \ln[4y(1-y)]\}^2} + \frac{\frac{R(1-2y)}{y(1-y)} [\Delta S_f T_m + 2a(0,5-y)^2]}{\{\Delta S_f + 2b(0,5-y)^2 - R \ln[4y(1-y)]\}^2}. \quad (1)$$

Када епитаксијални слој расте из раствора укупна количина антима¹⁰, која се таложи на подлози јединичне површине у времену t је дата као M_t , при чему је:

$$M_t = \int_0^t D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt. \quad (2)$$

Дебљина нараслог епитаксијалног слоја је одређена као: $d_0 = M_t/C_s$, где је: C_s — концентрација антима у нараслом слоју изражена у атомским уделима. Под претпоставком да је једињење стехиометријско, $C_s = 0,5$.

Да би се M_t израчунало потребно је одредити временску зависност концентрације антима у растопу на растојању x од подлоге коју смо означили са $C(x, t)$. Ова концентрација се одређује решавањем другог Fick-овог закона за једнодимензионалну дифузију и са уведенom претпоставком да је коефицијент дифузије константна величина:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3)$$

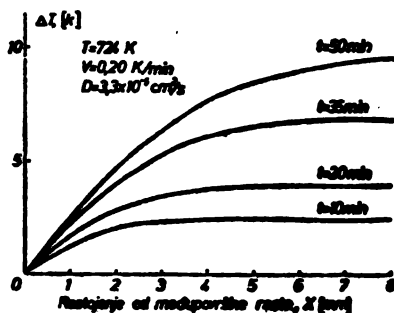
Као што је већ речено, гранични и почетни услови за примењену технику равнотежног хлађења су:

$$C(x, 0) = C_0; \quad C(0, t) = C_0 - \frac{V}{m} t; \quad \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (4)$$

Решење једн. (3) уз задате услове (4) има следећи облик⁴¹:

$$C_0 - C(x, t) = \frac{V}{M} t \left\{ \left(1 + \frac{x^2}{2Dt} \right) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \right\} \quad (5)$$

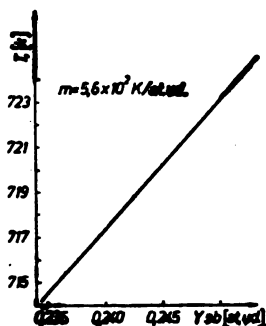
У литератури се ретко графички представља зависност $C(x, t)$ од x чији је аналитички израз дат једначином (5). Најчешће се разлика стварне концентрације антимона у раствору на растојању x од подлоге у времену t , и



Слика 3 Figure
Концентрациони профил антимона у раствору из кога методом равнотежног хлађења расте епитаксијални слој, изражен преко одговарајућег потхлађења

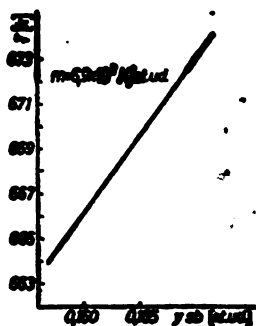
The antimony concentration gradient in the solution from which the epitaxial layer is growing, expressed by the corresponding undercooling.

концентрацију која одговара равнотежној растворљивости за дату температуру (C_0) изражава одговарајућим потхлађењем раствора. На сл. 3. графички је приказана ова зависност потхлађења у раствору (ΔT) од удаљености од



Слика 4 Figure
Ликвидус линија система In-Sb ($y_{Sb} < 0.5$) у температурном интервалу (724, 715) K.

Liquidus line of the In-Sb ($y_{Sb} < 0.5$) system in the temperature interval (724, 715) K.



Слика 5 Figure
Ликвидус линија система In-Sb ($y_{Sb} < 0.5$) у температурном интервалу (674, 664) K.

Liquidus line of the In-Sb ($y_{Sb} < 0.5$) system in the temperature interval (673, 663) K.

подлоге на којој слој расте (x) за температуру почетка раста од 724 K, примењену брзину хлађења $V=0,2$ K/min и за експериментално одређену вредност коефицијента дифузије за ову температуру ($3,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/s). Висина раствора из кога се врши нарастање слоја је била 8 mm.

Само израчунавање се обавља на тај начин што се за дато растојање и време користи вредност $C(x,t)$ израчуната из једн. (5), да би се из линије ликвидуса (сл. 4) одредило одговарајуће потхлађење у раствору као разлика температуре која одговара равнотежној концентрацији антимона у раствору и температуре која одговара израчунатој концентрацији.

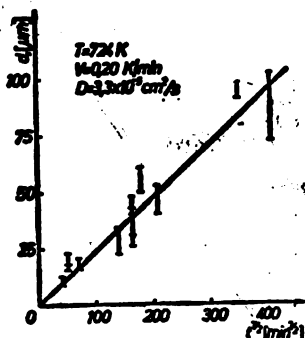
Ако посматрамо приказани дијаграм на сл. 3, за нпр. време раста од $t=10$ min, видимо да дебљина слоја раствора који је осиромашен антимоном, услед његове уградње у растући епитаксијални слој, износи око 0,2 cm. С обзиром да је дифузиона дужина пута Sb у раствору In дата као $l=(Dt)^{1/2}$, види се да дебљина осиромашеног слоја полако расте са временом.

Када се из једн. (5) одредн $\partial c(x,t)/\partial x|_{x=0}$ и уврсти у једн. (2), при чему се води рачуна о задатим почетним и граничним условима, добија се следећи израз за дебљину нараслог епитаксијалног слоја у функцији времена раста:

$$d_0 = \frac{4}{3} \left(\frac{V}{C_m} \right) \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{3/2}. \quad (6)$$

РЕЗУЛТАТИ И ЗАКЉУЧАК

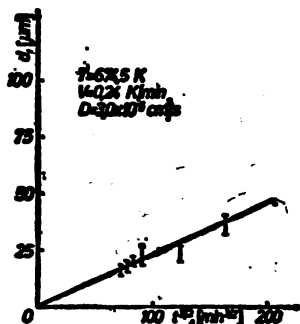
На сл. 6 и 7 приказани су резултати мерења дебљине епитаксијалних слојева у функцији $t^{3/2}$, за две почетне температуре раста: 724 и 674,5 K. За сваки експериментални резултат на графицима су назначене највеће и најмање дебљине слоја које су измерене у једном експерименту.



Слика 6 Figure

Зависност дебљине епитаксијалног слоја добијеног методом равнотежног хлађења при чему је температура почетка раста била 724 K од (времена раста)^{3/2}

Thickness as a function of (growth time)^{3/2} for epitaxial layers grown by the equilibrium-cooling technique. Initial growth temperature 724 K.



Слика 7 Figure

Зависност дебљине епитаксијалног слоја добијеног методом равнотежног хлађења, при чему је температура почетка раста била 674,5 K од (времена раста)^{3/2}

Thickness as a function of (growth time)^{3/2} for epitaxial layers grown by the equilibrium-cooling technique. Initial growth temperature 674.5 K.

Методом најмањих квадрата, одређени су нагиби правих $d_0 = kt^{3/2}$ и из вредности k , уз познавање брзине хлађења V и нагиба линије ликвидуса, рачунатог или из једн. (1) или са дијаграма на сл. 4 и 5, (m), одређене су одговарајуће вредности коефицијента дифузије D .

Тако је, за температуру 724 K брзина хлађења била 0,2 K/min, а нагиб линије ликвидуса, као што се може видети са сл. 4, $m = 5,6 \cdot 10^2$ K/at.ud. Коефицијент $k = 0,238 \mu\text{m}/\text{min}^{3/2}$, што уз чињеницу да је:

$$k = \frac{4}{3} \left(\frac{V}{C_s m} \right) \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2}$$

односно,

$$D = \frac{9}{16} k^2 \pi \left(\frac{C_s m}{V} \right)^2.$$

даје за коефицијент дифузије антимоно у раствору индијума на температури почетка раста од 724 K вредност $D = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Сасвим аналогно, одређена је вредност овог коефицијента и за почетну температуру од 674,5 K и износи $D = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Одговарајућа брзина хлађења V је била 0,24 K/min, нагиб линије ликвидуса (сл. 5) $m = 5,6 \cdot 10^2$ K/at.ud. и коефицијент нагиба, са сл. 7, $k = 0,2256 \mu\text{m}/\text{min}^{3/2}$.

У оба случаја дебљина растопа, ω , је била 8 mm.

Имајући у виду основне претпоставке под којима је изведена теоријска зависност дата једначином (6), експерименти су увек вршени тако да ови услови буду што приближније испуњени. Тако је време раста било увек довољно мало у односу на дифузионо време антимоно у раствору што оправдава претпоставку о полубесконачном раствору. Испуњеност овог услова се најбоље може сагледати са сл. 3.

Надаље, применљивост једнодимензионалног третмана обезбеђивана је на тај начин, што је за поређење са теоријском, узимана вредност дебљине нараслог слоја довољно удаљена од границе раста слоја, чиме су избегавани ивични ефекти и нерегуларна кристализација.

Оправданост уведене претпоставке, да коефицијент дифузије антимоно у малом температурном интервалу (реда 10 K) не зависи од температуре, најбоље се доказује тиме што се добијени коефицијенти дифузије за две почетне температуре раста (724 K и 674,5 K) разликују само за око 10%.

На овај начин, показано је да је целокупна методологија одређивања коефицијента дифузије антимоно у раствору индијума, спроведена у овом раду коректна.

*

Аутори користе прилику да се захвале сарадницима ООУР-а Одељења за микроелектронску технологију за свестрану помоћ у току израде овога рада.

SUMMARY

DETERMINATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT OF ANTIMONY
IN INDIUM SOLUTIONS

V. B. JOVIĆ, Z. G. ĐURIĆ and L. F. NOVAKOVIĆ

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade

Experimental data of the dependence of the thickness of the epitaxial layer on the growth time were compared to theoretical ones. The diffusion coefficient of antimony in indium solutions was determined at two initial growth temperatures, 724 K and 674.5 K. The respective values obtained are $3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

(Received 9 September 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Болков, В. В. Галаванов, Э. А. Саимкулов, *Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. Матер.*, **8**, 2033 (1972)
2. N. S. Gatos, M. S. Lavine, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 427 (1960)
3. Я. С. Мазуркевич, Н. И. Зозуля, Л. С. Костюк, Й. И. Зозуля, *Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. Матер.*, **11**, 611 (1975)
4. „Compound Semiconductors”, „Preparation of III–V Compounds”, Vol. 1, R. K. Willardson and H. L. Goering, Editors, Reinhold, New York 1962
5. L. L. Moon, *J. Cryst. Growth*, **27**, 62 (1974)
6. I. Crossly, M. B. Small, *Ibid.*, **27**, 35 (1974)
7. L. I. Vieland, *Acta. Metall.*, **11**, 137 (1963)
8. B. D. Lichter, P. Sommelet, *Trans. AIME*, **245**, 1021 (1969)
9. M. B. Panish, M. Ilegemus, „Phase equilibria of ternary III–V systems,” in „Progress in Solid State Chemistry”, vol. 7, H. Reiss and J. O. McCaldin, Editors, Pergamon Press, New York 1972
10. J. J. Hsieh, *J. Cryst. Growth*, **27**, 46 (1974)
11. А. И. Пехович, Е. М. Жидкий, „Расчет теплового режима твердых тел”, Энергия, Ленинград 1976.

NOTE — БЕЛЕШКА

OXIDATION OF ETHYLENE GLYCOL ON PLATINUM MODIFIED BY FOREIGN METAL AD-ATOMS

RADOSLAV R. ADŽIĆ and MARINA S. LEVATA

Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade, and Centre for Multidisciplinary Studies, University of Belgrade, P.O.Box 815, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 28 December 1981)

Abstract. Pronounced catalytic effects of the thallium and bismuth ad-atoms were observed in the oxidation of ethylene glycol on platinum in alkaline solutions. The beginning of the oxidation is shifted by ~ 200 mV to more negative potentials and a ten-fold increase of the current at the peak is obtained. The oxidation of ethylene glycol involves a formation of the intermediate which requires six surface sites for its adsorption. The ad-atoms of thallium and bismuth probably suppress adsorption of that intermediate which is the origin of the catalytic effect.

*

The oxidation of small organic molecules, such as HCOOH , CH_2O and CH_2OH is strikingly catalysed by foreign metal ad-atoms [see a recent review by Adžić¹ and references therein]. Ethylene glycol (EG), is a potential fuel of practical interest whose oxidation has not been studied in detail. It shows a certain reactivity in the oxidation on platinum in acid, but higher in alkaline solutions. Further catalysing of this reaction in alkaline electrolytes is both of practical and academic interests.

The oxidation of small organic molecules is characterized by formation of strongly bound intermediates, which are difficult to oxidize. They, thus, block the electrode surface for further oxidation of organics. It is quite likely that the oxidation of EG exhibits a similar behaviour. Foreign metal ad-atoms eliminate a formation of such intermediates¹. It appears interesting to see whether foreign metal ad-atoms catalyse this interesting reaction. Gottesfeld *et al.*² have shown that the lead ad-atoms cause catalytic effect on the oxidation of this molecule on platinum in alkaline solution. In this work we report a pronounced catalytic effect of Bi and Tl ad-atoms on the oxidation of EG on platinum in 1 M KOH.

All experiments were performed in 1 M KOH prepared from triply distilled water and Merck's KOH. The preparation was done in a N_2 -filled

glove box in order to decrease the contamination by CO_2 . A working electrode was a platinum cylinder mounted in a shrinkable Teflon tubing. It was prepared using standard metallurgical treatments and cleaned in the usual way. Platinum also served as a counter electrode. All potentials are given vs. the Hg/HgO reference electrode. Cations were added to solution as oxides dissolved in NaOH.

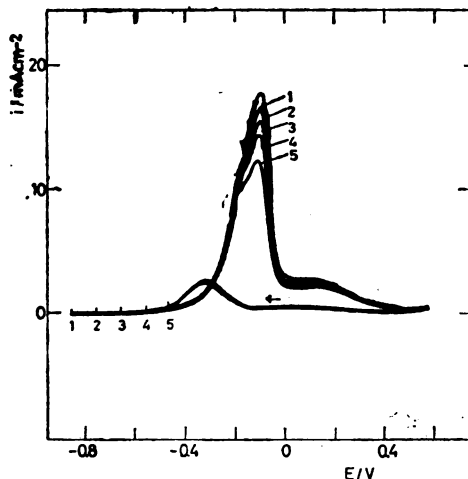


Fig. 1. Oxidation of EG (0.6 M) on platinum in 1 M KOH. Sweep rate 100 mVs^{-1} .

Fig. 1 shows the oxidation of EG on platinum in 1 M KOH. The main peak in anodic scan appears at -0.1 V with the shoulder at -0.2 V. It coincides with the beginning of oxide formation on Pt. At more positive potentials the current gradually decreases as the oxide coverage increases. In cathodic scan a single peak appears. Due to irreversible oxide reduction it appears at smaller overpotentials which

explains its smaller height in comparison with the peak in anodic scan. When a cathodic potential limit is progressively decreased, a decrease in the current in subsequent anodic sweep is seen. This is surprising since some other organic molecules, under similar conditions, show the opposite behaviour. The latter has been explained by formation of a strongly bound intermediate in the interaction with hydrogen adsorbed in that potential region^{1,8}. These data clearly show that this reaction does not take place in the oxidation of EG on platinum in KOH. The reasons for a decrease of the peak with making cathodic potential limit more positive are not clear at present. They may be connected with the kinetics of adsorption of EG.

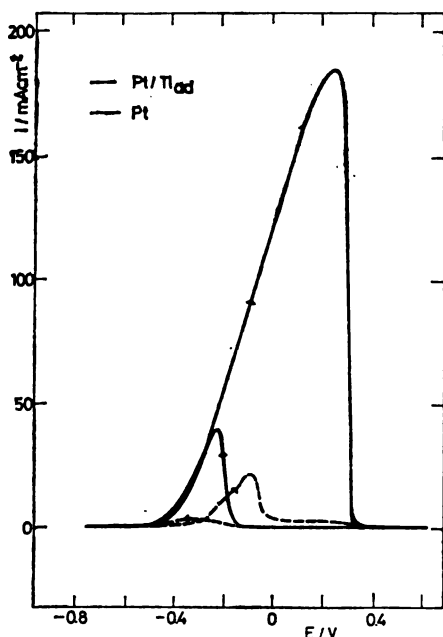


Fig. 2. Oxidation of EG on Pt (—) and Pt (---) with the Tl ad-atoms. 5×10^{-6} M Tl⁺, and 0.6 M EG in 1M KOH. Sweep rate 100 mVs^{-1} .

The thallium and bismuth ad-atoms cause striking catalytic effects (Figs 2 and 3). The beginning of reaction is shifted by 200 mV and 150 mV in the cases of Tl_{ad} and Bi_{ad} respectively. The current at the peak is enhanced by approximately 10 times in the presence of Tl ad-atoms. Another interesting feature of the oxidation of EG on Pt with ad-atoms of Tl and Bi is an abrupt decrease of the current, far in the oxide region, at the same potential where the current falls to zero on clean Pt. A single peak is obtained in the presence of

ad-atoms. In the scan in cathodic direction the current is similarly enhanced. It is noteworthy that the curves of both scans almost retrace below the peak potential of cathodic scan.

Bagotskii *et al.*⁴ have suggested that the first step in the oxidation of EG on Pt is

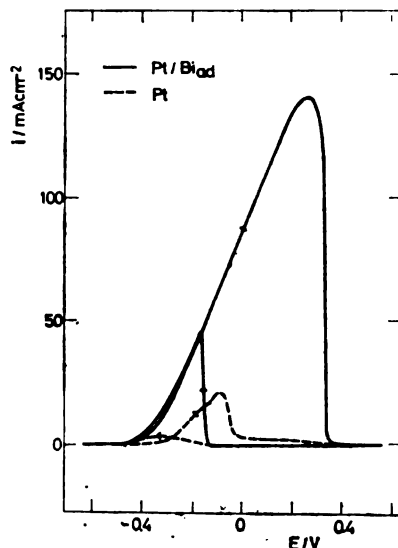
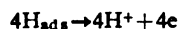
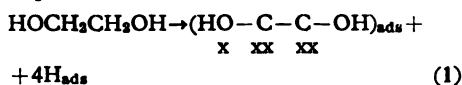
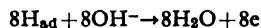
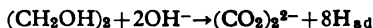


Fig. 3. Oxidation of EG on Pt (—) and Pt (---) with the Bi ad-atoms. 5×10^{-6} M Bi³⁺ and 0.6 M EG in 1M KOH. Sweep rate 100 mVs^{-1} .

The adsorbed intermediate from reaction 1 is probably oxidized to oxalate by a very reactive PtOH species at the beginning of oxide formation on Pt. In other potential regions it probably blocks the surface for further oxidation of EG. A total oxidation of EG to oxalate involves exchange of 8 electrons per molecule⁵,



The reaction in fact takes place stepwise which is indicated by the detection of glycol aldehyde, glycolate, glyoxal and glyoxalate in the electrolyte⁵. In the presence of ad-atoms probably less intermediates are formed. To explain their catalytic action requires further work. They probably decrease the adsorption of the above intermediate, which requires six platinum sites, but also provide active species to oxidize it to

oxalate. This reaction should exhibit a pronounced structural sensitivity⁶ and its investigation on single crystal surfaces is warranted. The modifications of catalytic properties of platinum

oxide can also be inferred from Figs 2 and 3. They are probably caused by the interaction of platinum oxide with thallium and bismuth ions.

ИЗВОД

ОКСИДАЦИЈА ЕТИЛЕНГЛИКОЛА НА ПЛАТИНИ МОДИФИКОВАНОЈ СТРАНИМ МЕТАЛНИМ АДАТОМИМА

РАДОСЛАВ Р. АЦИЋ и МАРИНА С. ЛЕВАТА

Институт за електрохемију, ИХТМ, и Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, п. пр. 815, 11001 Београд

Запажени су изразити каталитички ефекти талијумових и бизмутових адатома при оксидацији етиленгликола на платини у алкалним растворима. Почетак оксидације је померен за око 200 mV ка негативнијим потенцијалима а струја у максимуму је удесетостру-

чена. Оксидација етиленгликола доводи до грађења интермедијера који захтева шест површинских центара за адсорпцију. Ада-томи Тl и Bi вероватно сузбијају адсорпцију овог интермедијера, што је и узрок ката-литичког ефекта.

(Примљено 28. децембра 1981)

REFERENCES

1. R. R. Adžić, *Israel J. Chem.*, **18**, 166 (1979)
2. S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre and W. F. Peck, Jr., *The Electrochemical Society Meeting, Seattle, Wash.*, May, 1978, Ext. Abs. No. 517.
3. A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 239 (1973)
4. Y. Weber, Yu. B. Vassilyev, V. S. Bagotskii, *Elektrokhimiya*, **2**, 515, 522 (1966)
5. W. Hauffe, J. Heitbaum, W. Vielstich, in „*Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*”, J. D. E. McIntyre, F. G. Will and S. Srinivasan, Editors, The Electrochemical Society, Princeton, N. J., 1977, p. 308
6. R. R. Adžić, A. V. Tripković, W. O'Grady, *Nature*, in press.

УПУТСТВА АУТОРИМА

ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне научне радове, белешке, *прејиходна саопштења*, *лишера-турске ирегледе* и рецензије књига.

Оригинални научни радови садрже резултате оригиналних истраживања који нису објављени. Радови се шаљу на рецензију а прихватање рада обавезује ауторе да исте резултате неће објавити на другом месту. Обим рада не би требало да пређе 3000 речи (у просеку 10 страница куцаних двоструким проредом).

Белешке садрже резултате краћих, али довршених истраживања или приказују сопствена оригинална искуства из лабораторијске праксе (методике, апаратуре и сл.). Обим белешке не треба да пређе 500 речи.

Прејиходна саопштења треба да садрже оригиналне научне информације чији карактер захтева брзо објављивање и не треба да буду дужа од 1000 речи.

Литературски ирегледи се штампају на нашем језику и треба да обавесте *шири круг читалаца* о најновијим достигнућима хемије и технологије. Обим чланака је ограничен на 16 штампаних страница, одн. око 30 страница куцаног текста, укључивши слике и таблице.

Рецензије књига од ширег интереса не би требало да пређу обим од 300 речи.

Опште напомене

Рад може бити писан на српскохрватском (хрватскосрпском) или неком од следећих страних језика: енглеском, немачком, руском или француском. *Ауторима се ирејоручује да погносе радове на српском језику* јер тако постају приступачни далеко већем броју заинтересованих колега.

Рад треба да је написан у *најкраћем могућем облику* а да при томе остане јасан. У уводном делу треба дати само најужњији преглед ранијих истраживања и објаснити сврху рада. Нарочиту пажњу треба посветити прецизном и јасном изношењу експерименталних података, тако да се описани експерименти могу без тешкоћа репродуковати. Познате методике и технике треба означити именом и литературским цитатом.

Сваки рад треба да има два извода: први на језику на којем је чланак писан, а други на српскохрватском (хрватскосрпском) одн. на једном од поменутих страних језика.

Радови који по техничкој опреми и начину излагања не одговарају стилу радова који се објављују у Гласнику, биће враћени ауторима на прераду. Стога се ауторима скреће пажња да се при писању радова придржавају следећег упутства:

Опрема рукописа

Рукопис треба доставити Редакцији у *два* примерка, куцан машином са двоструким проредом. При куцању не треба користити косе црте уместо округлих заграда. Рукопис треба да садржи све слике, дијаграме и таблице, које треба приложити на посебним листовима на крају рукописа, а у тексту означити њихово приближно место. Резултати се могу приказати *или* сликом *или* таблицом. Исти резултат се не може приказати на оба начина. Не прихвата се репродуковање слика и таблица из других радова (сем у прегледним чланцима).

Нарочиту пажњу треба посветити номенклатури и терминологији, које треба да буду у складу са препорукама Интернационалне уније за чисту и примењену хемију. Треба се придржавати *Међународног система јединица* (SI), како је то изложено у прилогу свеске 3—4 Гласника за 1974. годину.

Наслов *page*, ако је икако могућно, не треба да садржи симболе и формуле и треба да је што концизнији. Следе имена аутора са средњим словом, па назив институције. Уз назив града треба дати и поштански број. Први *извод* долази пре текста, док други, који такође треба да има преведен текст наслова, долази на крају испред литературе.

Математичке ознаке у тексту треба да су што једноставније. Треба на сваки начин избегавати комбинације са индексима индекса или експонентима експонената. Такође треба

тежити да се разломци не пишу у два реда, већ у једном, нпр. не $\frac{a}{b}$ већ a/b . Такође тре-

ба избегавати ознаке типа e^x већ писати $e^{x\cdot}$. Децимални *зарез* употребљавати у текстовима на нашем, француском, руском и немачком језику, док децималну *тачку* користити само у енглеским текстовима.

Цртежи треба да буду пажљиво израђени тушем на белој хартији или паусу и треба да буду око *два иуша* већи од клишеа који ће се изградити за штампу. Величину слова и цифара одабрати тако да остану читљиви и после умањења. (Препоручују се шаблони 4 до 6 mm). *Фотографије* треба избегавати, а уколико су неопходне, морају бити на задвољавајућем техничком нивоу за израду клишеа. Не прихвата се више од 6 слика или цртежа.

Литературски цитати треба да буду приложени посебно и нумерисани редом којим се појављују у тексту. (У литературским прегледима могу се поређати и по абеди ако то аутор сматра практичнијим). Нумерисање у тексту треба дати арапским цифрама *quintum* *jedan* *ipored* *iznad* *reda*. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstracts*, 55, 1j—397j (1961). Радови се цитирају на следећи начин: D. C. McKean, J. L. Duncan, L. Batt, *Spectrochim. Acta* 29A, 1037 (1973). Књиге се цитирају на следећи начин: J. S. Rowlinson, „Liquids and Liquid Mixtures“, Butterworth Publ. Co., Ltd., London 1969, p. 53. Цитирање радова који нису доступни широј јавности, као нпр. интерних извештаја, по правилу се не прихвата.

За радове писане на нашем језику руску литературу треба наводити у изворном облику, док за текстове на неком од западних језика наводе треба транскрибовати (ж—zh; x—kh; ц—ts; ч—ch; ш—sh; щ—shch; ы—у; ю—yu; я—ya; э—e; й—i; ь—’).

Пошто се у часопису Уније хемијских друштава Југославије, *Yugoslav Chemical Papers*, редовно штампају проширени изводи свих радова који се појављују у југословенским хемијским часописима, умољавају се аутори да припреме посебно *проширени извод* свог рада на енглеском језику. Обим овог текста је 1—2 куцане странице. Овај извод може садржати и краћу таблицу, 1—2 слике, као и неопходне литературске цитате. Таблице и слике не треба понављати (ако су идентичне онима у главном тексту) већ само означити које су одабране. Овде треба прикључити и списак важнијих појмова који карактеришу допринос рада, нпр. катализа, ензимске реакције, хеман, индол, хемоглобин, оксидација и слично.

Ради убрзања слања отисака на коректуру, потребно је назначити којем од аутора (ако их је више) и на коју адресу коректурне отиске треба упутити.

Le Bulletin de la Société chimique Belgrade est l'organe de la Société chimique de Service 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, YU-11001 Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-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, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV, S. RADOSAVLJEVIĆ
S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ, D. SUNKÓ, 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, L.J. LORENC, U. MILOŠ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ,
M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ,
V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*Б. Ж. Јовановић, М. Д. Мушкайириновић и Ж. Д. Тадић: Кинетика реакције термичке деалкилације 2,4-бис(алкиламино)-6-хлоро- <i>s</i> -триазина. Ефекат α -метил супституције	1
*М. Стефановић, М. Ђермановић и М. Веренчевић: Хемијско испитивање биљне врсте <i>Artemisia vulgaris</i> L. (Compositae)	7
*М. Стефановић, С. Младеновић и М. Ђермановић: Сесквитерпенски лактони из домаће биљне врсте <i>Tanacetum serotinum</i> L. (Compositae)	13
*Д. А. Миљковић и К. М. Гаши: Алтернативна синтеза 3 β -ацетокси-17-пиколини-лиден-5-андростен-16-она	19
*М. Бурић, М. Новаковић, Б. Марковић и З. Пејровић: Одређивање конформације полимерних низова применом методе Монте Карло	25
*Н. Н. Икономов, М. Р. Тодоровић, Н. Б. Ковачић и Н. Д. Холцлајтнер-Анђуновић: Испитивање радиофреквентног и лучних пражњења у етанолним парам	37
*М. Перић и М. Крмар: Теоријско третирање савијајућих вибрација великих амплитуда радикала BH ₂ у стању ² Π _u	43
*Р. О. Торковић и М. Б. Ђелай: Проучавање изомеризације бис(диамин)-динитро-кобалт(III)-комплекса	55
*К. Николић, Р. Поповић и М. Бодирога: Кондуктометријско одређивање хлорохина Р. Н. Пауновић, М. Р. Јанковић и Б. Д. Шкрбић: Модификована Ishii-Otto метода за прорачун сепарационих колона, која укључује ефикасност пода	61
В. Б. Јовић, З. Г. Бурић и Л. Ф. Новаковић: Одређивање коефицијента дифузије антимоно у раствору индијума	67
*Р. Р. Аджић и М. С. Левата: Оксидација етиленгликола на платини модификованој страним металним адатомима (Белешка)	75
Упутство ауторима	83

* На страном језику

CONTENTS

B. Ž. Jovanović, M. D. Muškatirović and Ž. D. Tadić: Kinetics of thermal dealkylation of 2,4-bis(alkylamino)-6-chloro- <i>s</i> -triazines. Effect of α -methyl substitution	1
M. Stefanović, M. Đermanović and M. Verencević: Chemical investigation of the plant species <i>Artemisia vulgaris</i> L. (Compositae)	7
M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović and N. Ristić: Sesquiterpene lactones from domestic plant species <i>Tanacetum serotinum</i> L. (Compositae)	13
D. A. Miljković and K. M. Gaši: An alternative synthesis of 3 β -acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one	19
*M. Đurić, M. Novaković, B. Marković and Z. Petrović: Determination of the conformations of polymeric chains by use of the Monte Carlo method	25
N. N. Ikonov, M. R. Todorović, N. Đ. Kovačić and I. D. Holclajtner-Antunović: Investigation of radiofrequency and arc discharges in ethanol vapour	37
M. Perić and M. Krmar: Theoretical treatment of large amplitude bending vibrations in the ² Π _u state of BH ₂	43
R. O. Torović and M. B. Čelap: Isomerization of bis(diamine)-dinitrocobalt (III) complexes	55
**K. Nikolić, R. Popović and M. Bodiřoga: Conductometric determination of Chloroquin	61
R. N. Paunović, M. R. Janković and B. D. Škrbić: A modified Ishii-Otto method for multistage multicomponent separation calculation with stage efficiencies included	67
*V. B. Jović, Z. G. Đurić and L. F. Novaković: Determination of the diffusion coefficient of antimony in indium solution	75
R. R. Adžić and M. S. Levata: Oxidation of ethylene glycol on platinum by foreign metal ad-atoms (Note)	83

* In Serbo-Croatian, ** In German

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачеваћа 5, Београд

7 *Srpsko...*
DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

**ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД**

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 4 NO



БЕОГРАД
1982

PHYSICAL SCIENCE
NOV 12 1982
LIBRARY

Гласник Хемijsког друштва Београд је гласило Српског хемijsког друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемijsког друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 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: СТЕЈПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, А. ЛЕКО, М. МИХАИЛОВИЋ, П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРИПАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЈ, Н. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЋИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУДИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАН, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемijsко друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

MICROBIAL TRANSFORMATION OF STREPTOMYCIN. III. ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF A DEGRADATION PRODUCT OF STREPTOMYCIN

MILICA MILOSAVLJEVIĆ, ALEKSANDAR GELINEO, VERICA ĐERMANOVIĆ and ĐORĐE PETROVIĆ*

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11001 Belgrade, and

**Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 14 December 1981)

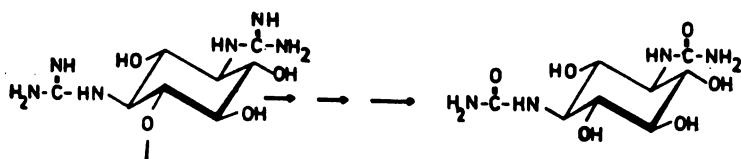
A streptidine-like compound has been found among the biotransformation products of streptomycin by the action of *Penicillium notatum* strain No. 101 and characterized as strepturea.

Penicillium notatum, strain No. 101, isolated from the soil of the Adriatic littoral zone, as reported previously^{1,2}, may transform and as such utilize streptomycin as the sole source of carbon in submerged fermentation conditions. At different intervals and at the end of cultivation of this strain — on media containing streptomycin — several products have been isolated, and some of them already characterized, while the characterization of others is in progress.

This paper is devoted to the isolation and structure elucidation of one among these biotransformation products of streptomycin, not being characterized as yet.

The product was isolated from the fermentation broth by passing it through a system of ion exchange columns, eluting with dilute acids and finally by passing through Sephadex C-10. The pure substance obtained after repeated crystallization from water/acetone as white crystals, melting at 290°, with decomposition (crystals darkened at 265°). It was soluble in water, not in organic solvents. No optical activity was observed. The substance lacked any antibiotic activity. Molecular weight determination and elemental analysis gave the molecular formula $C_8H_{16}N_4O_6$. Based on this, three conclusions were drawn: (a) streptomycin was degraded in the above reaction, (b) the isolated product, having four nitrogen atoms, must derive from the streptidine moiety of streptomycin, and (c) the guanidino groups of streptidine are modified in the new product.

By inspecting IR spectroscopic data of the biotransformation product and streptidine prepared in our laboratory³, the above mentioned was confirmed. Taking into account all the available data, spectroscopic and analytical, it was assumed that the isolated compound might be strepturea, a streptidine-like compound obtained by acid and alkaline hydrolysis of streptomycin⁴. In order to support this assumption, an authentic specimen of strepturea was prepared by this method⁴ and subjected to the analytical and spectroscopic investigation as well. By comparison of the data obtained for both compounds we were able to ascribe to the biotransformation product of streptomycin — the structure of strepturea:



An additional proof that this compound must be strepturea was obtained by synthesis of some derivatives of strepturea, such as streptamines⁴, hexaacetyl-streptamine⁴ and N,N'-diacetylstreptamine⁴ starting from the biotransformation product and by comparing their analytical and spectroscopic data to those of the authentic strepturea specimen.

Based on the accumulated experimental evidence it may be stated that the biotransformation of streptomycin by the action of *Penicillium notatum* strain No. 101 proceeds stepwise, ending with a complete fragmentation of the streptomycin molecule. The sequence of steps and structure of all products involved will be subject of the next paper.

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer instrument, Model 337 (in KBr pellets). NMR spectra were recorded on a Varian A-60 A instrument in heavy water and 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulphonate as internal standard (chemical shifts are reported in ppm units). Molecular weight determinations were performed on a Knauer Dampfdruck Osmometer. Thin-layer chromatography was water-methanol-butanol-*p*-toluenesulphonic acid (4:2:1:1%)⁸ and *n*-propanol-acetic acid-pyridine-water (15:3:10:10)⁸. Detection was made with potassium dichromate (5%) in sulphuric acid (40%), at 150°.

Penicillium notatum No. 101 was cultivated on media containing KH₂PO₄ (0.05%), MgSO₄ (0.01%) and streptomycin (1%). The cultivation was performed under aerobic conditions at 37°, 96 h.

The fermentation broth, after removal of the biomass, was passed through a Zerotite 225 (H⁺) column. Elution was made with hydrochloric acid ranging from 0.1 to 1 mol/dm³. Eluates containing the product were collected, passed through a Dowex 50 (H⁺) column and eluted with 0.075 mol/dm³ hydrochloric acid. The eluate was evaporated to a small volume and passed through Sephadex C-10. By adding methanol to this solution, a white precipitate separated. Recrystallization was made by dissolving it in hot water and adding methanol. On cooling white crystals separated, melting at 295° (crystals darkened at 265°). Molecular weight determination gives a value of 264.76.

Anal. Calcd. for C₈H₁₆N₄O₆: C, 36.36; H, 6.10; N, 21.20; Found: C, 35.8; H, 6.7; N, 21.69.

IR: 3420, 3280, 1650, 1380, 1450, 1115, 1090, 1060, 1010, 870, 680 cm⁻¹;

¹H NMR: 3.52 (s) (H, C-2, C-4, C-5, C-6); No optical rotation.

Preparation of streptidine: According to method of Brink *et al.*³.

Preparation of strepturea: According to the method of Peck *et al.*⁴.

Preparation of streptamine, hexaacetylstreptamine and N, N'-diacetylstreptamine: According to the method of Peck *et al.*⁴.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support. Thanks are also due to the Laboratories for Instrumental Analysis, Faculty of Science, University of Belgrade, for their assistance.

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТРЕПТОМИЦИНА. III. ИЗОЛОВАЊЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЈА ЈЕДНОГ ПРОИЗВОДА ДЕГРАДАЦИЈЕ СТРЕПТОМИЦИНА

МИЛИЦА МИЛОСАВЉЕВИЋ, АЛЕКСАНДАР ЂЕЛИНЕО, ВЕРИЦА ЂЕРМАНОВИЋ и
БОРЉЕ ПЕТРОВИЋ*

*Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и *Хемијски Институт Природно-математичког факултета у Београду*

Један производ деградације стрептомицина изолован је међу производима биотрансформације стрептомицина под дејством соја *Penicillium notatum* №. 101 и идентификован као стрептурса.

(Примљено 14. децембра 1981)

REFERENCES

1. M. I. Milosavljević, A. S. Gelineo, V. T. Đermanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **41**, 29 (1976)
2. M. Milosavljević, A. Gelineo, V. Đermanović, Đ. Petrović, *Ibid.* **46**, 71 (1981)
3. N. Brink, F. Kuehl, Jr., E. Flynn, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2557 (1946)
4. R. Peck, Ch. Hoffhine, Jr., E. Perl, R. Graber, F. Holly, R. Mozingo, K. Folkers, *Ibid.* **68**, 776 (1946)
5. E. Stahl, „*Dünnschicht Chromatographie*“, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1967
6. P. Claes, H. Vanderhage, *Bull. Soc. Chim. Belges* **78**, 561 (1969).

ИСПИТИВАЊЕ КАТАЛИТИЧКОГ ПРОЦЕСА ДОБИЈАЊА АЦЕТАЛДЕХИДА ИЗ ЕТАНОЛА

НАДЕЖДА Н. ЈОВАНОВИЋ, МИРОСЛАВ В. СТАНКОВИЋ, ДУШАН М. ЈОВАНОВИЋ
и СЛОБОДАН М. ЈОВАНОВИЋ*

ИХТМ-ООУР Одељење за катализу, Београда 12, 11000 Београд и *Технолошко-Металуршки
факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 Београд

(Примљено 11. новембра 1981)

Експериментално је испитан утицај времена контакта и температуре на образовање ацеталдехида при превођењу смеше етанола и ваздуха преко комерцијалног сребровог катализатора. Квантитативном анализом продуката утврђене су реакције које се одвијају при условима извођења процеса у лабораторијумском обиму.

Ацеталдехид се у индустријским размерама најчешће добија превођењем смеше етанола и ваздуха преко сребра, као катализатора, на повишеним температурама од 700 до 900 K^{1,2}. При овом поступку ацеталдехид може у принципу да настане реакцијама оксидације или дехидрогенације етанола, које су по правилу праћене неким споредним реакцијама. Објављени резултати који се односе на проучавање кинетике и механизма одвијања појединих реакција у току процеса добијања ацеталдехида из етанола, на сребру као катализатору, су врло често противуречни. Тако су Choudhuri и сарад.³, установили да у току процеса конверзије етанола на сребру не долази до образовања ацеталдехида реакцијом дехидрогенације, већ искључиво оксидацијом етанола, при чему се одигравају и споредне реакције образовања сирћетне киселине и угљендиоксида. Међутим, из резултата истраживања Плановске и сар.⁴ проистиче да су обе реакције, и оксидација и дехидрогенација етанола, одговорне за образовање ацеталдехида и да се од споредних реакција одвија углавном дехидратација етанола до етилена.

На основу термодинамичких разматрања⁵ дошло се до закључка да у току превођења етанола и ваздуха преко сребра као катализатора на повишеним температурама могу да се одигравају следеће реакције:



Циљ овог рада је да се експериментално испита утицај времена контакта и температуре на образовање ацеталдехида при превозињу смеше етанола и ваздуха преко комерцијалног сребровог катализатора и квантитативном анализом продуката утврде реакције које се одвијају при условима извођења процеса у лабораторијском обиму.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Као катализатор за ова истраживања процеса добијања ацеталдехида из етанола коришћен је комерцијални сребров катализатор, који се у индустријским размерама примењује у процесима парцијалне оксидације алкохола у алдехиде. Катализатор представља метално сребро, које је нането на макропорозном аморфном алумосиликатном носачу и има специфичну површину $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Примењени катализатор је термички стабилан и не захтева посебне поступке активације.

Испитивање процеса каталитичке конверзије етанола са ваздухом на сребровом катализатору вршено је у лабораторијској проточној апаратури са интегралним реактором. За загревање реактора, у којем се налазио непокретни слој катализатора, служила је тро-сегментна пећ са могућношћу за независно регулисање температуре у сваком сегменту, што је пружало могућност да се одржава константна температура дуж слоја катализатора, односно да читав слој ради у изотермалним условима. Овом апаратом могуће је испитивати процес на температурама до 1100 K .

За добијање улазних реакционих смеша коришћен је апсолутни етанол и сув ваздух, при томе је у току свих испитивања молски однос етанола и кисеоника био константан.

Извршена је квантитативна анализа течних и гасовитих продуката који се образују у овом процесу. Садржај етанола одређиван је бихроматном методом⁶, ацеталдехида сулфитном методом⁷, а сирћетне киселине стандардном неутрализацијом помоћу базе. Гасовити продукти су одређивани гаснохроматографски.

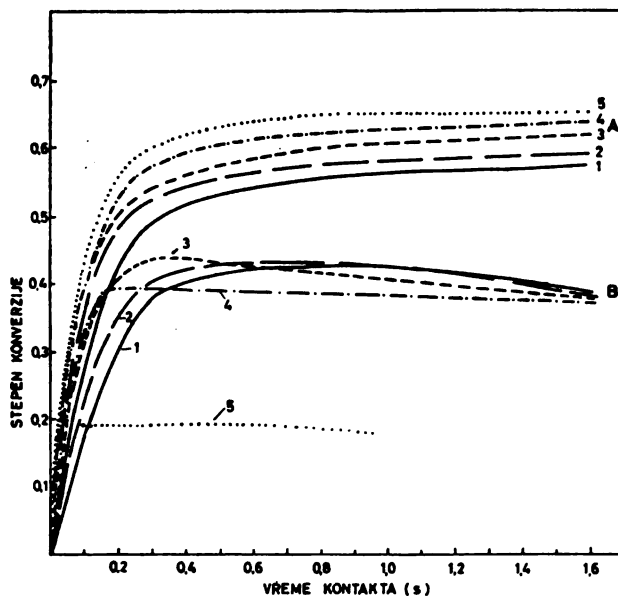
На основу квантитативне анализе образованих продуката и непрореагованог етанола уз познавање улазног етанола, израчунати су степен конверзије етанола у ацеталдехид, степен укупне конверзије етанола, као и степен конверзије етанола појединачно у споредне продукте процеса.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Да би се испитао утицај времена контакта и радне температуре на степен конверзије етанола у ацеталдехид и укупну конверзију етанола, извршено је пет серија опита у којима је при временима контакта $0,16$, $0,32$, $0,64$, $0,96$ и $1,61 \text{ s}$ испитивана конверзија на 703 , 733 , 773 , 808 и 863 K . У свим опитима молски однос етанола према кисеонику у улазној реакционој смеси износио је $5,5 \pm 0,1 : 1$. Концентрација етанола у улазној реакционој смеси износила је $0,0215 \text{ mol/dm}^3$.

Резултати испитивања утицаја времена контакта на степен конверзије етанола у ацеталдехид и на степен укупне конверзије етанола при различитим температурама приказани су на слици 1. Као што се види, степен укупне конверзије етанола са порастом времена контакта нагло расте достижући граничну вредност, која је већа уколико је виша температура на којој се изводи процес. Степен конверзије етанола у ацеталдехид, исто тако, нагло расте са порастом времена контакта, али по достизању неке максималне вредности почиње да опада. Са порастом радне температуре скраћује се време

контакта неопходно за постизање максималног степена конверзије на тој температури. Док гранична вредност укупног степена конверзије етанола у испитиваној температурној области расте са повећањем радне температуре, вредност максимума степена конверзије етанола у ацеталдехид је највећа на температури од 773 K за време контакта 0,32 s.



Слика 1 Figure

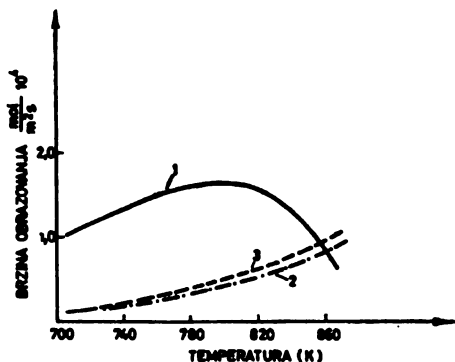
Зависност степена конверзије од времена контакта. А — Степен укупне конверзије етанола: 1 — 703, 2 — 733, 3 — 773, 4 — 808 и 5 — 860 K. В — Степен конверзије етанола у ацеталдехид: 1 — 703, 2 — 733, 3 — 773, 4 — 808, и 5 — 860 K.

Dependence of the conversion degree on the time of contact. A — Total degree of conversion of ethanol: 1 — 703, 2 — 733, 3 — 773, 4 — 808, and 5 — 860 K. B — Degree of conversion of ethanol into acetaldehyde; temperatures as with A.

Квантитативним испитивањем састава реакционе смеше по изласку из реактора констатовано је да при свим експерименталним условима степен конверзије етанола у угљендиоксид по реакцији (3) и у сирћетну киселину по реакцији (4) износи око 0,01, што практично значи да се учешће обе реакције у укупном процесу може занемарити. У продуктима реакције није пронађен етилен, па се може констатовати да се при наведеним експерименталним условима реакција (7) не одиграва. Међутим при свим експерименталним условима у продуктима је констатовано присуство метана, угљенмоноксида и водоника. Брзине образовања ацеталдехида, метана и угљенмоноксида, прорачунате из експерименталних података за време контакта 0,16 s, и испитиване процесне температуре, приказане су на слици 2.

Брзина образовања ацеталдехида расте са повећањем температуре достижући максимум у интервалу од 773 до 808 K, а затим опада. Брзина обра-

зовања метана расте са повећањем температуре у читавој испитиваној области, и то са већим градијентом у области температура вишим од 770 K. На температурама већим од 860 K на испитиваном катализатору је брзина образовања метана већа од брзине образовања преосталог ацеталдехида. На основу



Слика 2 Figure

Зависност брзине образовања неких продуката од температуре: 1 — ацеталдехид, 2 — метан, 3 — угљенмоноксид.

Dependence of the rate of formation on temperature: 1 — acetaldehyde, 2 — methane, 3 — carbon monoxide.

резултата приказаних на слици 2, може се запазити и да је брзина образовања угљенмоноксида на вишим температурама већа од брзине образовања метана. С обзиром да се метан и угљенмоноксид у току овог процеса образују по реакцији (5) истом брзином, може се извести закључак да се у току процеса на вишим температурама одвија и реакција разлагања метана (6).

У продуктима процеса, при свим испитиваним условима, утврђено је и присуство водоника у већој количини него што би требало да га има као резултат одвијања само реакције разлагања метана (6). На основу тога може се тврдити да се на испитиваном сребровом катализатору ацеталдехид образује не само по реакцији оксидације (2) него и дехидрогенације етанола (1).

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC PROCESS OF ACETALDEHYDE FORMATION FROM ETHANOL

NADEŽDA N. JOVANOVIĆ, MIROSLAV V. STANKOVIĆ, DUŠAN M. JOVANOVIĆ and SLOBODAN M. JOVANOVIĆ*

Department of Catalysis, ICTM, Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade, and *Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

The influences of the contact time and the temperature on the formation of acetaldehyde in the reaction of ethanol vapour — air mixtures on a commercial silver catalyst were experimentally investigated. By quantitative analysis of the products, the reactions which are taking place on the laboratory scale were established.

(Received 11 November 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Neely Sanford, *U.S.Pat.* 3.106.581 (1963)
2. M. Sittig, *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner* **41**, 131 (1962)
3. A. K. Choudhuri, P. Sen Gupta, N. C. Roy, *Indian J. Technol.* **11**, 342 (1973).
4. Т. П. Пляновская, Т. Горшкова, *Жур. физ. хим.* **43**, 124, (1969)
5. N. C. Roy, A. C. Gupta, A. K. Choudhuri, *Indian Chem. Eng.* **12**, 155 (1968).
6. Б. М. Нухманович, И. П. Румянцева, *Фермент. и спирт. пром.* №. 1, 13 (1974).
7. Houben — Weyl, „*Methoden der organischen Chemie*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953, Bd. 2, s. 463.

ÜBER MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON POLYCARBONAT — — FOLIEN. I

MILUTIN N. GOVEDARICA

*IHTM, CTE — Abteilung für polymere Stoffe, Njegoševa 12,
YU-11000 Belgrad*

(Zugegangen am 3 September 1981)

Das mechanische Verhalten von Polycarbonat A - Folien wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden im Zugversuch charakteristische Kenngrößen wie der Elastizitätsmodul, die Fließspannung, die Bruchspannung und die Bruchdeformation in Abhängigkeit von der Streckgeschwindigkeit und der Vorverstretchung bestimmt. Im zweiten Teil der Arbeit, der folgt, wird der Einfluß der thermischen und der chemischen Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften der Polycarbonat-Folien beschrieben werden. Die Ergebnisse sollen einen Beitrag zum besseren Verständnis des mechanischen Verhaltens von Polycarbonat A - Folien liefern.

Polycarbonat ist ein relativ neuer Werkstoff. Mit seiner industriellen Produktion wurde erst Ende der fünfziger Jahre begonnen¹. Dieses Polymere ist ein schlecht kristallisierbares Material, trotzdem weist es sehr gute mechanische Eigenschaften auf. Bemerkenswert ist vor allem seine hohe für die Praxis wichtige Schlagzähigkeit und die ausreichende Festigkeit im ganzen Temperaturbereich bis hin zur Einfriertemperatur, die mit etwa 140—150°C sehr hoch liegt. Im allgemeinen werden die mechanischen Eigenschaften eines Stoffes durch sein Relaxationsverhalten bestimmt. Das Relaxationsspektrum des Polycarbonats zeichnet sich durch zwei Hauptdispersionsgebiete aus: das eine findet bei etwa 140—150°, und das zweite bei ungefähr —100° statt. Außerdem lassen einige Untersuchungen, sowohl dynamisch-mechanische²⁻⁴ als auch dielektrische⁵, ein drittes schwach ausgeprägtes Dispersionsgebiet bei etwa 60—100° vermuten, das stark von der thermischen Vorbehandlung beeinflusst wird.

In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Streckgeschwindigkeit, der Vorverstretchung, der Temperung und der Antiweichmacherkonzentration auf einige ausgewählte mechanische Kenngrößen beim Polycarbonat untersucht.

EXPERIMENTELLES

Das zu untersuchende Material lag in Form der Folien vor — „Macrolon“ - Folien der Fa. Bayer AG. Die Meßproben wurden mit einem Stanzeisen aus der Folie ausgestanzt. Beim Ausstanzen wurde nicht besonders auf die Richtung geachtet, da eine Meßreihe überzeugen konnte daß die Richtung keinen Einfluß auf die Meßergebnisse hat. Die Proben waren 20 mm lang, 4 mm breit, die Dicke schwankte um 0.2 mm. Um sicherzustellen daß sich Proben bei allen Versuchen im gleichen Zustand befinden, wurden sie vier Stunden unter Vakuum bei 163°C — also oberhalb der Glasatemperatur — getempert, anschließend im Eiswasser abgeschreckt⁶. Die vorbereiteten Proben wurden an einer Materialprüfmaschine der Fa. Instron im einachsigen Zug mit konstanter Streckgeschwindigkeit getestet.

MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Einfluß der Streckgeschwindigkeit

Es wurde der Einfluß der Streckgeschwindigkeit auf den Elastizitätsmodul, die Fließspannung, die Bruchspannung und die Bruchdeformation untersucht. Die Fließspannung ist die Spannung an der Fließgrenze („yield point“), die Bruchspannung und die Bruchdeformation sind die Spannung und die Deformation im Bruchpunkt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur getestet. Die Streck-

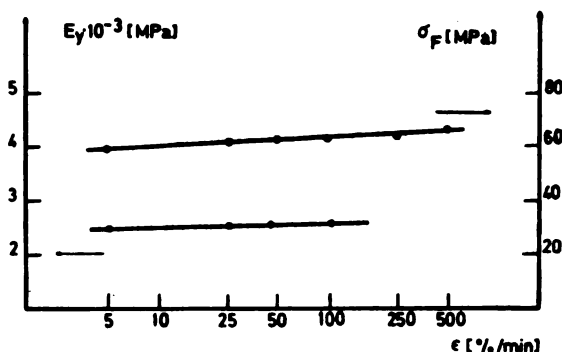


Abb. 1. Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E_y und der Fließspannung σ_F von der Streckgeschwindigkeit ϵ

geschwindigkeit wurde zwischen 5%/min und 500%/min variiert. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Sie zeigen daß die Fließspannung, die Bruchspannung und die Bruchdeformation durch Erhöhung der Streckgeschwindigkeit eindeutig heraufgesetzt werden. Dieser Anstieg ist beim Elastizitätsmodul schwacher ausgeprägt, er ändert sich wenig.

Im allgemeinen, unter Berücksichtigung der Zeit-Temperatur-Superposition, sollte eine Erhöhung der Streckgeschwindigkeit gleiche Auswirkungen auf die Meßgrößen haben wie eine Erniedrigung der Meßtemperatur. Dies bedeutet daß mit steigender Streckgeschwindigkeit alle Meßgrößen, bis auf die Bruch-

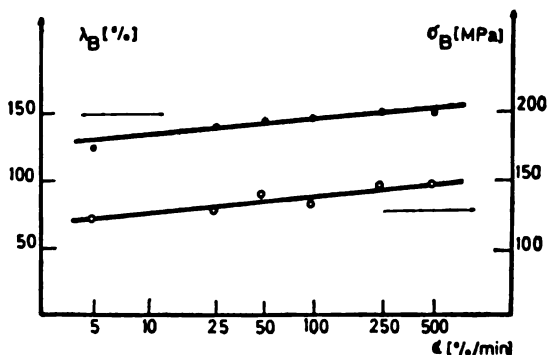


Abb. 2. Abhängigkeit der Bruchdeformation λ_B und der Bruchspannung σ_B von der Streckgeschwindigkeit ϵ

deformation, auch steigen müßten. Zahlreiche Meßergebnisse an verschiedenen polymeren Materialien^{7,8} bestätigen diese Voraussage. Unter anderen hat z. B.

Brinson⁹ den Einfluß der Streckgeschwindigkeit auf den Elastizitätsmodul und auf die Fließspannung beim Polycarbonat bei Raumtemperatur untersucht und gefunden daß im Streckgeschwindigkeitsbereich von 0.1 %/min bis 1000 %/min der Elastizitätsmodul konstant bleibt und die Fließspannung mit steigender Streckgeschwindigkeit linear zunimmt (s. dazu auch die Abb. 1) nach folgender Gesetzmäßigkeit: $\sigma_F = Y' + \sigma' \ln(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}')$ wobei Y' , σ' und $\dot{\epsilon}'$ stoffspezifische Konstanten sind. Eine lineare Beziehung dieser Art ist seit langem aus der Metallkunde bekannt¹⁰.

Eigene Meßergebnisse stimmen im wesentlichen mit denjenigen aus der Literatur überein, bis auf jenes wo der Einfluß der Streckgeschwindigkeit auf die Bruchdeformation untersucht wurde (Abb. 2). Es sind wahrscheinlich die Crazes, die für dieses atypische Verhalten verantwortlich sind. Bei geringen Streckgeschwindigkeiten sind die Crazes in der Regel größer als bei höheren Streckgeschwindigkeiten. Große Crazes begünstigen die Bildung der ersten Risse die wiederum schnell zum Bruch führen und dadurch wird die maximale Deformation herabgesetzt.

Mechanisches Verhalten der vorverstreckten Proben

Viele polymere Stoffe, darunter auch das Polycarbonat, weisen beim Verstrecken unterhalb des Glaspunktes das sogenannte Kaltfließen auf. Diese Erscheinung tritt oft bei Temperaturen die mehr als 100° unterhalb des Glaspunktes liegen auf. Im Gegensatz zu dem „normalen“ viskosen Fließen können beim Kaltfließen keine weittragenden Molekülbewegungen ausgeführt werden. Es wird angenommen daß das Kaltfließen durch die Umlagerungen zwischen den einzelnen Vernetzungspunkten — sowohl chemischen als auch physikalischen — zustande kommt. So erklärt z. B. Legrand¹¹ daß das Kaltfließen aus drei voneinander getrennten morphologischen Schritten besteht: a) der bevorzugten Orientierung der Moleküle entlang der Deformationsachse, b) der Konformationsänderung innerhalb der Moleküle und c) der Änderung der Packungsdichte. Beim Verstrecken einer Probe geht das Kaltfließen (= konstante Meßkraft) über in den Bereich des erneuten Anstiegs der Kraft, der erneuten Verstärkung des Materials („strain“ — oder „work-hardening“). In dieser Arbeit wurden gerade die Proben aus dem Bereich der „strain-hardening“ untersucht und einige mechanische Kenngrößen bestimmt.

Die Folien wurden bei Raumtemperatur mit 250 %/min auf doppelte Länge verstreckt, da sich bei diesen Verstreckgraden Polycarbonat eindeutig im „strain-

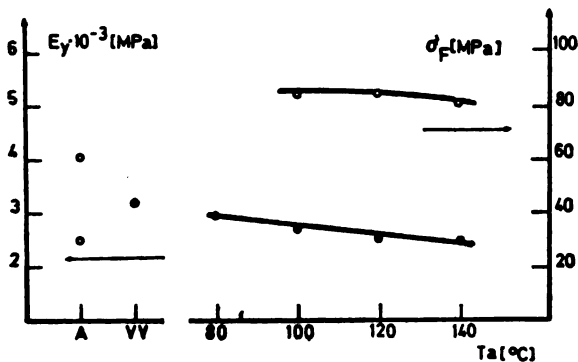


Abb. 3. Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E_y und der Fließspannung σ_F von der Temperatur T_a bei den vorverstreckten Proben. A = Probe im Ausgangszustand, VV = vorverstreckte, ungetemperte Probe

-hardening“ — Bereich befindet. Dann wurde ein Teil der vorverstreckten Proben bei verschiedenen Temperaturniveaus unterhalb der Glastemperatur 24 Stunden mit freien Enden getempert. Schließlich wurde an allen Proben, sowohl nur vorverstreckten als auch vorverstreckten und getemperten, der Elastizitätsmodul, die Fließspannung, die Bruchspannung und die Bruchdeformation bestimmt (Abb. 3 und 4).

Die Ergebnisse zeigen daß die Bruchspannung und die Bruchdeformation weder durch die Vorverstreckung noch durch die anschließende Temperung beeinflusst werden. Der Anstieg der Bruchdeformation bei den vorverstreckten Proben im Vergleich zu den vorher getesteten (s. Abb. 2) ist auf die höhere Streckgeschwindigkeit bei der Vorverstreckung (250 %/min) zurückzuführen. Andererseits

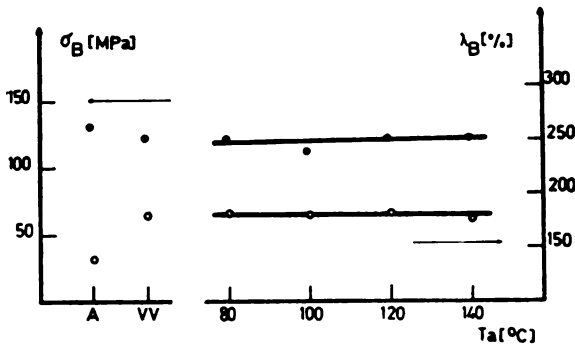


Abb. 4. Abhängigkeit der Bruchspannung σ_B und der Bruchdeformation λ_B von der Temperaturniveau T_a bei den vorverstreckten Proben. A = Probe im Ausgangszustand, VV = vorverstreckte, ungetemperte Probe

hatte der Vorverstreckvorgang großen Einfluß auf den Elastizitätsmodul. Er stieg um mehr als 30 % (Abb. 3). Die Fließspannung trat verständlicherweise überhaupt nicht auf. Die anschließende Temperung des vorverstreckten Materials bewirkte allmählich mit steigender Temperaturniveau fast die vollständige Rückkehr zum ursprünglichen Eigenschaftsbild.

Diese Meßergebnisse deuten auch darauf hin daß durch das Kaltfließen während des Vorverstreckvorgangs und durch die Temperung die Struktur des Polycarbonats beeinflusst und geändert wurde, z. B. Parallelisierung der Moleküle beim Kaltfließen, Herausdiffundieren des freien Volumens bei der Temperung usw. Im übrigen, die hier dargestellten Ergebnisse bestätigen nur andere schon bekannte Befunde hinsichtlich der Strukturänderung und deren Auswirkungen beim Verstreck- und Tempervorgang. Die Dichtewerte in folgender Übersicht unterstützen diese Ansicht auch (die Dichten wurden nach der Schwebemethode bestimmt):

Polycarbonatfolien im Ausgangszustand	1,1961 g/cm ³
Getempert 24 Stunden bei 140°C	1,1969 ¹² g/cm ³
Auf doppelte Länge mit 250 %/min verstreckt	1,1991 g/cm ³
Verstreckte Proben mit freien Enden getempert (wie oben)	1,1966 g/cm ³ .

ИЗВОД

МЕХАНИЧКЕ ОСОБИНЕ ПОЛИКАРБОНАТНИХ ФОЛИЈА

МИЛУТИН Н. ГОВЕДАРИЦА

ИХТМ, ЦТЕ — Сектор за полимерне материјале, Њеишова 12,
11000 Београд

Дати су резултати испитивања неких механичких особина фолија начињених од поликарбоната А. Користећи оглед истезања константном брзином, одређене су неке карактеристичне величине, као модул еластичности, граница хладног течења, затезна чврстоћа и максимална деформација материјала, и то у зависности од брзине деформације и степена претходног истезања. Током даљег испитивања узорци су термички и хемијски модификовани. Термичка обрада се састојала у темпоровању узорака на различитим температурама, али увек испод тачке остакљивања, а хемијска модификација у додавању тзв. анти-пластификатора. Мерењем горе набројаних карактеристичних величина установљен је утицај описаног термичког и хемијског модификовања на механичке особине поликарбонатне фолије. Резултати треба да допринесу бољем разумевању комплексног проблема механичког понашања поликарбоната А.

(Примљенс 3. септембра 1981)

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Interscience, New York-London-Sydney 1964
2. W. Frank, H. A. Stuart, *Kolloid-Z. Z. Polym.* **225**, 1 (1968)
3. W. Frank, H. Goddar, H. A. Stuart, *Polymer Letters* **5**, 711 (1967)
4. D. Stahl, *Diplomarbeit*, Mainz 1971
5. G. Klein, *Dissertation*, Mainz 1974
6. I. V. Yannas, A. C. Lunn, *J. Macromol. Sci.-Phys.* **4**, 603 (1970)
7. L. E. Nielsen, „Mechanical Properties of Polymers“, Reinhold, New York 1962
8. T. L. Smith, *J. Polymer Sci.* **32**, 99 (1958)
9. H. F. Brinson in „Deformation and Fracture of High Polymers“, Plenum Press, New York-London 1973, S. 397
10. A. Nadai, „Theory of Flow and Fracture of Solids“ Vol I, McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1950, S. 21
11. D. G. Legrand, *J. App. Polymer Sci.* **16**, 1367 (1972)
12. D. G. Legrand, *Ibid.*, **13**, 2129 (1969).

GHDB-807

UDC 547.491:543.42

Original scientific paper

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN THE CH_3CN MOLECULE FROM MASS SPECTROMETRIC ELECTRON IMPACT STUDIES

OLIVERA NEŠKOVIĆ, MIOMIR VELJKOVIĆ, DUŠAN GOLOBOČANIN, MIODRAG MILETIĆ and KIRO F. ZMBOV

Laboratory of Physical Chemistry, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 7 December 1981)

The electron impact processes producing positive parent and fragment ions from the CH_3CN molecule were studied by mass spectrometry. The appearance potentials of the observed ions were measured and interpreted in terms of possible fragmentation mechanisms. The measured values of the appearance potentials of CH_2CN^+ and CH^+ ions, $AP(\text{CH}_2\text{CN}^+/\text{CH}_3\text{CN}) = 14.37 \pm 0.10$ eV and $AP(\text{CH}^+/\text{CH}_3\text{CN}) = 14.50 \pm 0.10$ eV, were used to calculate the bond dissociation energies $D_0^\circ(\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}) = 338 \pm 19$ kJ and $D_0^\circ(\text{CH}_3-\text{CN}) = 451 \pm 10$ kJ.

The stabilities of the CH_3CN molecule and of the CH_2CN radical have been subject of considerable interest in the last few years, but the literature values extend in some cases over a range of 80 kJ*. In a recent publication¹, Ashfold and Simons reviewed some of the previous work on the heat of formation, ΔH_f° , of CH_3CN and reported results of a vacuum ultraviolet photodissociation spectroscopic investigation, from which a value of $D_0^\circ(\text{CH}_3-\text{CN}) = 517 \pm 3$ kJ, or $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CN}) = 54 \pm 8$ kJ/mol was determined. These results are in agreement with the determinations by bomb calorimetry² and with photodissociation measurements^{3,4}, which give $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CN})$ values of 66 ± 7 kJ/mol and 59 ± 4 kJ/mol, respectively, but considerably disagree with the electron impact results of $D_0^\circ(\text{CH}_3-\text{CN}) = 456$ kJ⁵, 436 kJ⁶, and $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CN}) = 80$ kJ/mol⁷.

A photoionization study with mass analysis of CH_3CN ⁸ yielded a value of $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{CN}) = 180$ kJ/mol, from which one obtains $D_0^\circ(\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}) = 301$ kJ, while the mass spectrometric studies of the free radicals⁹ gave values of 201 kJ and 330 kJ for these energies.

In the present work the ionization and the fragmentation of CH_3CN under electron impact were studied and the appearance potentials of various positive ions were measured and interpreted. From these results the bond dissociation energies in the CH_3CN molecule were evaluated.

EXPERIMENTAL

The measurements were performed on a 20 cm radius of curvature, 90° — magnetic deflection mass spectrometer equipped with a conventional Nier — type ion source and an electron multiplier detector. The following experimental parameters were used throughout the meas-

*Throughout this paper, 1 cal = 4.184 J, 1 eV = 96.487 kJ/mol.

urements: filament current 4.5 A, trap current 20 μ A, ion accelerating voltage 3 kV. The ionization efficiency (IE) curves were obtained by recording the ion currents on a 10 mV potentiometric recorder while the electron accelerating voltage was varied in equal steps. The electron energy values were read directly on a Hewlett-Packard Type 3490A, Digital Voltmeter and the energy scale was calibrated using argon as a standard.

Evaluation of the appearance potentials. The IE curves in conventional ion sources are obtained by ionization with electrons emitted from a hot filament, which possesses a thermal energy spread of 1 to 2 eV. The effect of this distribution of the electron energies will be to obscure the fine structure in the IE curve. The solution of this problem is found either in using electron velocity selectors, or in applying certain numerical methods for deconvolution of the experimental IE curves.

Among the most serviceable procedures for deconvolution of the IE data is the Energy Distribution Difference (EDD) technique¹⁰. The advantage of this method is in its straightforward mathematical application to data obtained with a conventional ion source. The method involves replacing the experimentally observed ion intensity, I , by a function ΔI defined by the expression $\Delta I = I(v) - bI(v + \Delta v)$, where b is an experimentally derived constant, and $I(v + \Delta v)$ is the ion intensity observed at an incrementally higher (< 0.10 eV) potential. This method was applied in the present work.

Some problems arise in applying the EDD method on experimental IE curves possessing considerable noise. In order to overcome this difficulty, the original IE curves were smoothed by computer techniques using a 5-point smoothing procedure, and the EDD curves were calculated from the smoothed data by a computer, using $\Delta v = 0.10$ eV and $b = 0.65$.

RESULTS AND DISCUSSION

The principal positive ions observed in the mass spectrum of CH_3CN , their relative intensities at ionizing energy of 50 eV are listed in the Table I. The Table summarizes also the ionization and appearance thresholds of these ions and the thresholds calculated from thermochemical considerations. The IE curves of the positive ions are shown in Figs 1 and 2.

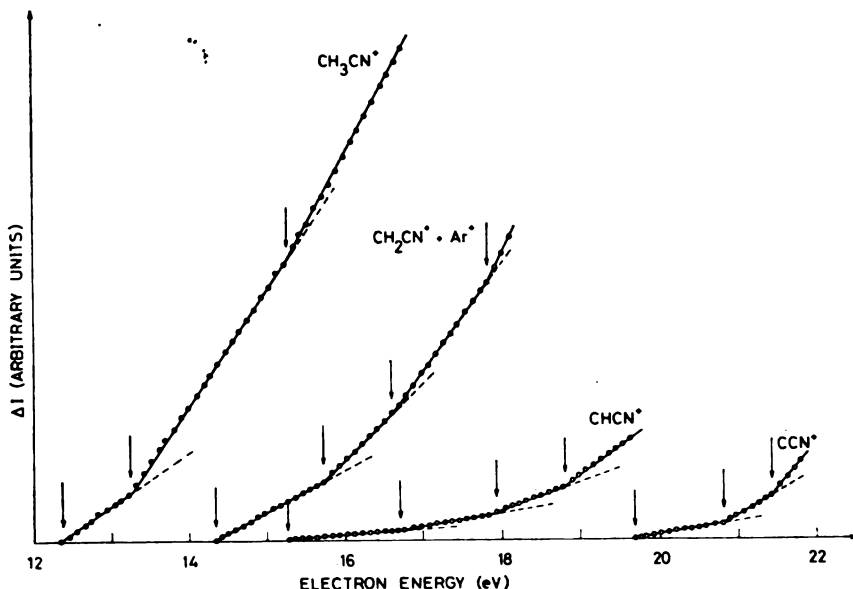


Fig. 1. Deconvoluted IE curves of the CH_3CN^+ , CH_2CN^+ , CHCN^+ and CCN^+ ions.

The ionization threshold for the CH_3CN^+ ion is in excellent agreement with the previous photoionization and photoelectron spectroscopy results¹²⁻¹⁷. The experimental value of 12.26 eV corresponds to the vertical ionization potential

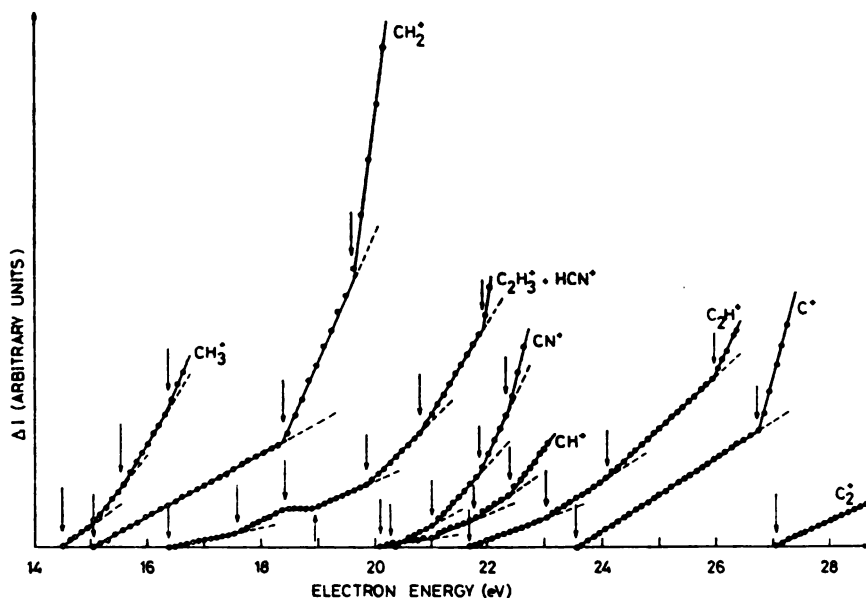


Fig. 2. Deconvoluted IE curves of the CH^+ , CH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{HCN}^+$, CN^+ , CH^+ , C_2H^+ , C^+ and C_2^- ions.

of the CH_3CN molecule from its ground state to the ground state of the CH_3CN^+ ion. The breaks in the IE curve at 13.17 and 15.13 eV have been already observed and were attributed to the ionization of a lone-pair electron on nitrogen and to the removal of an electron from the C—C bonding or C—H antibonding orbitals, respectively.

The threshold for the CH_2CN^+ ion does not differ significantly from the previously reported electron impact values^{6,9}, but is slightly higher than the photoionization results^{8,17}.

The appearance potential of the CHCN^+ ion is in very good agreement with previous electron impact⁶ and photoionization^{8,17} data.

The CH_2^+ ion has been observed previously in both electron impact⁶ and photoionization^{8,17} studies. The $AP(\text{CH}_2^+/\text{CH}_3\text{CN}) = 15.04$ eV is close to the value of 14.94 eV reported in the photoionization work⁸, but differs slightly from the data in refs 6 and 17.

The appearance potentials of the CCN^+ , C_2H_3^+ , HCN^+ , C_2H^+ and C_2^- ions produced from the CH_3CN molecule were determined for the first time in the present work.

Since the CN^- ion is produced from CH_3CN only by a resonance capture process^{6,18}, one can conclude that the CH_3^+ ion can be produced by the dissociative process $\text{CH}_3\text{CN} + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{CN} + 2e$.

The first threshold in the IE curve of CH_3^+ ion observed at 14.50 eV is in agreement with previous electron impact experiments⁶, but is almost 1 eV lower than the recent photoionization value of 15.34 eV¹⁷.

The thermochemical threshold for the formation of the CN^+ ion is 0.71 eV lower than the experimentally observed one, and this difference could be explained by the dissociative process (7) (Table I), with the fragments possessing excess kinetic energy.

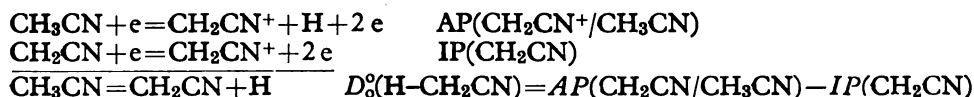
TABLE I. Appearance potentials of the positive ions in the mass spectrum of CH_3CN

<i>m/e</i>	Relative abundance	Ion species	Threshold energy (eV)		Probable process
			Thermochem. ^a	Experimental	
41	100	CH_3CN^+	—	12.26	$\text{CH}_3\text{CN}(\text{X}^1\text{A}_1) + \text{e} = \text{CH}_3\text{CN}^+(\text{X}^3\text{E}) + 2\text{e}$
40	61.2	CH_2CN^+	14.31	14.37	— $\text{CH}_2\text{CN}^+ + \text{H}$ (2)
39	17.6	CHCN^+	15.14	15.24	— $\text{CHCN}^+ + \text{H}_2$ (3)
38	12.1	CCN^+	19.82	19.69	— $\text{CCN}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$ (4)
27	2.4	C_2H_2^+ and HCN^+	16.33	16.39	— $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{N}$ (5)
26	3.2	CN^+	18.52	18.46	— $\text{HCN}^+ + \text{CH}_2$ (6)
25	2.7	C_2H^+	19.58	20.27	— $\text{CN}^+ + \text{CH}_2 + E_{\text{kin}}$ (7)
24	1.4	C_2^+	21.60	21.66	— $\text{C}_2\text{H}^+ + \text{H}_2 + \text{N}$ (8)
15	2.0	CH_3^+	26.94	27.05	— $\text{C}_2^+ + \text{H}_2 + \text{H} + \text{N}$ (9)
14	8.5	CH_2^+	14.77	14.50	— $\text{CH}_2^+ + \text{CN}$ (10)
13	1.4	CH^+	15.14	15.04	— $\text{CH}_2^+ + \text{HCN}$ (11)
			19.45	20.08	— $\text{CH}^+ + \text{H} + \text{CNH} + E_{\text{kin}}$ (12)
12	3.7	C^+	23.54	23.60	— $\text{C}^+ + 2\text{H} + \text{HCN}$ (13)

a) The thermochemical threshold energies have been calculated using data of ref. 11

Bond dissociation energies. The appearance potential data can be used to evaluate the bond dissociation energies in the CH_3CN molecule.

The bond dissociation energy $D_0^\circ(\text{H}-\text{CH}_2\text{CN})$ may be derived by considering the following processes:

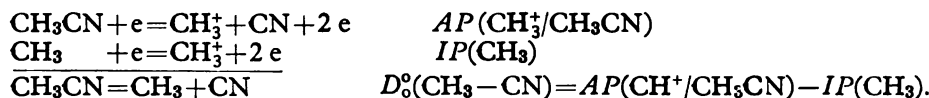


From the known value of $IP(\text{CH}_2\text{CN}) = 10.87 \text{ eV}^9$, and the measured $AP(\text{CH}_2\text{CN}^+/\text{CH}_3\text{CN}) = 14.37 \pm 0.10 \text{ eV}$, one calculates

$$D_0^\circ(\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}) = 338 \pm 19 \text{ kJ}.$$

This value, combined with literature data for the heat of formation of CH_3CN ⁷, the ionization potential of CH_3CN ¹⁸, and the heat of formation of H ¹⁹, yields the heat of formation of the CH_2CN radical, $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{CN}) = 215 \pm 19 \text{ kJ/mol}$.

The value of the $D_0^\circ(\text{CH}_3-\text{CN})$ can be derived from the processes



With the photoionization value of $IP(\text{CH}_3)=9.825\pm0.01\text{ eV}^{20}$ and the measured value of $AP(\text{CH}_3^+/\text{CH}_3\text{CN})=14.50\pm0.10\text{ eV}$, we obtain

$$D^\circ(\text{CH}_3-\text{CN})=451\pm10\text{ kJ}.$$

Another route for determining the C—C bond energy employs the process (7), Table I, but as we have already shown, the fragment products in this process are produced with excess kinetic energy and therefore it was not possible to calculate $D^\circ(\text{CH}_3-\text{CN})$.

The value of the heat of formation of the, CH_2CN radical $215\pm19\text{ kJ/mol}$, obtained in the present work can be compared with the mass spectrometric electron impact data, 201 kJ/mol^9 . Our result for the C—H bond energy, of $338\pm19\text{ kJ}$ is in good agreement with both mass spectrometric⁹ and photoionization⁷ data.

Certain controversy appears however when comparing the electron impact and photoionization data for the bond dissociation energy, $D^\circ(\text{CH}_3-\text{CN})$. While all electron impact data, the present, $338\pm19\text{ kJ}$, ref. 5, 456 kJ and ref. 6, $436\pm14\text{ kJ}$ are in reasonable mutual agreement, the photoionization data are more than 50 kJ higher, $517\pm3\text{ kJ}^1$, $513\pm3\text{ kJ}^2$ and 511 kJ . Further research is necessary to resolve this discrepancy.

Acknowledgements. The authors are indebted to Mrs. M. Matić from this Laboratory for valuable technical help. This work was supported by the Scientific Council of Serbia and the U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, through funds made available to the U.S. — Yugoslav Joint Board on Scientific and Technological Cooperation.

ИЗВОД

ЕНЕРГИЈЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ ВЕЗА У МОЛЕКУЛУ CH_3CN ИЗ ПОДАТАКА МАСЕНИХ СПЕКТРА

ОЛИВЕРА НЕШКОВИЋ, МИОМИР ВЕЉКОВИЋ, ДУШАН ГОЛОВОЧАНИН,
МИОДРАГ МИЛЕТИЋ и КИРО Ф. ЗМБОВ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич”, й.йр. 522, 11001 Београд

Испитивани су процеси стварања матичних и фрагментних јона при судару молекула CH_3CN са електронима у спектрометру масе. Мерени су потенцијали појављивања детектованих јона и размотрени су могући механизми фрагментације. Из резултата мерења потенцијала појављивања јона CH_2CN^+ и CH_3^+ добивене су енергије дисоцијације. За везу $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CN}$ она износи 338 ± 19 , а за везу CH_3-CN $451\pm10\text{ kJ}$.

(Примљено 7. децембра 1981)

REFERENCES

1. M. N. R. Ashfold and J. P. Simons, *J. C. S. Faraday II* **74**, 1263 (1978)
2. H. K. Hall, Jr., J. H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 140 (1971)
3. H. Okabe, V. H. Dibeler, *J. Chem. Phys.* **59**, 2430 (1973)
4. D. D. Davis, H. Okabe, *Ibid.* **49**, 5562 (1968)
5. W. Tsang, S. H. Bauer, M. Copperthwaite, *Ibid.* **36**, 1768 (1961)
6. C. A. McDowell, J. W. Warren, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1084 (1952)
7. M. H. Baghal-Vajooee, J. L. Colliester, H. O. Pritchard, *Can. J. Chem.* **55**, 2634 (1977)
8. V. H. Dibeler, S. K. Liston, *J. Chem. Phys.* **48**, 4765 (1968)
9. R. F. Pottier, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4737 (1961)
10. R. E. Winters, J. H. Collins, W. L. Courchene, *J. Chem. Phys.* **45**, 1931 (1966); J. H. Collins, R. E. Winters, G. C. Engerholm, *Ibid.* **49**, 2469 (1968)
11. H. M. Resenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, *Energetics of Gaseous Ions*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 6 (1977), Supplement No 1
12. A. J. C. Nicholson, *J. Chem. Phys.* **43**, 1171 (1965)
13. K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, *J. Quant. Spectry Radiative Transfer* **2**, 369 (1962)
14. D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell, I. A. Stenhouse, *Chem. Phys. Letters* **4**, 533 (1970)
15. C. Fridh, *J. C. S. Faraday II*, **74**, 2193 (1978)
16. R. F. Lake, Sir H. Thompson, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A317**, 187 (1970)
17. D. M. Rider, G. W. Ray, E. J. Darland, G. B. Leroi, *J. Chem. Phys.* **74**, 1652 (1981)
18. S. Tsuda, A. Yokohata, T. Umaba, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1486 (1971)
19. *JANAF Thermochemical Tables*, D. R. Stull, Ed., 2nd Edition, NSRDS, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 1971
20. W. A. Chupka, S. Lifshitz, *J. Chem. Phys.* **48**, 1109 (1968).

GHDB-808

UDC 539.214:661.846.22:621.777.4

Original scientific paper

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ОСОБЕННОСТИ КОНСОЛИДАЦИИ ДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКИСИ МАГНИЯ*

МАРИНА В. ВЛАСОВА, СЕРГЕЙ И. ГОРБАЧУК, СВЕТЛАНА Н. ГРОМЬКО,
НИКОЛАЙ Г. КАКАЗЕЙ, ВЛАДИМИР М. МЕЛЬНИК, ИВАН Н. ФРАНЦЕВИЧ

Институт проблем материаловедения АН УССР, 252142 Киев-142, СССР

и

МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

Институт технических наук Сербской академии наук и искусства, Белград, СФРЮ

(Поступило в редакцию 11 декабря 1981)

Исследовано влияние высоких давлений на консолидацию дисперсного порошка окиси магния. Во время прессования происходит искажение кристаллической решетки материала. В связи с этим рассмотрено влияние дефектов кристаллической решетки на изменение ширины и формы линий центральных переходов в спектре ЭПР Mn^{2+} в MgO . Установлено, что деформируемость порошка растет с уменьшением частиц. Установлено инициирование F-центров при прессовании, обусловленное разрушением исходных частиц.

Согласно работе 1 существуют четыре основные стадии уплотнения порошков: 1) нестабильных пространственных структур, 2) стабильных пространственных структур, 3) микродеформации объема частиц порошка, 4) объемного истечения. Деформация порошков приводит к увеличению плотности дислокаций в материале, а процесс размножения дислокаций сопровождается возрастанием концентрации вакансий². Высокая чувствительность парамагнитных центров к нарушениям кристаллической решетки, возможность перевода анионных вакансий в F-центры, обладающих парамагнетизмом, предполагает применимость метода электронного парамагнитного резонанса для изучения процесса деформации поликристаллов под действием сильного всестороннего сжатия.

ОБРАЗЦЫ. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбирался поликристаллический MgO : а) промышленные порошки марки ОСЧ с эффективной поверхностью $\approx 10 \text{ м}^2/\text{г}$, б) кристаллы MgO , измельченные в ступке и разделенные на фракции со средн имразмером частиц $d \approx 35, 65, 90, 130, 180$ и 300 мкм , в) измельченные кристаллы, отожженные на воздухе при 1400 К в течение 2-х часов и разделенные на фракции, г) образцы в), отожженные при 1500 К на воздухе в течение 2-х часов и разделенные на фракции.

* Работа является частью проекта „Физико-химические процессы в технологии современных материалов”, который выполняют Академия наук СССР (Институт проблем материаловедения АН УССР) и Сербская академия наук и искусств.

Порошки MgO , предварительно спрессованные в таблетки при относительно слабом сжатии, помещались в камеру высокого давления. Образцы обжимали на установке для производства синтетических сверхтвердых материалов усилием 2000 ТС (модель D 0043). Давление в камере определяли по градуировочному графику „давление в камере-усилие пресса”, построенному по известным фазовым переходам в $Vi_{I-II} = 2,54$ ГПа, $Ta_{I-III} = 3,67$ ГПа и $Vi_{III-IV} = 7,75$ ГПа³. Силовое воздействие на исследуемый образец осуществляли в автоматическом режиме работы пресс-установки⁴ по заданной программе с использованием прецизионных средств обеспечения стабилизации давления. При этом возможные колебания в камере не превышали $\pm 0,05$ ГПа. Время достижения величины необходимого давления в образце могло выбираться от $t = 10$ до 3000 с. Для большей части образцов оно составляло 30 с. Часть образцов из порошков ОСЧ приготавливали без предварительного прессования таблеток путем свободной засыпки порошков в камеру высокого давления. В работе использовались два типа камер высокого давления: „торонд” и „чечевица”. Второй тип камеры, имея достаточный объем, позволил дифференцировать исследование процессов, протекающих в различных участках прессовки. Для этого проводилось разделение спрессованной таблетки на 10 слоев примерно одинаковой толщины.

С целью выяснения роли пластификатора в процессе всестороннего сжатия были изготовлены образцы из порошков смеси 3 весовых частей MgO и 1 части графитоподобного BN_r .

Измерения спектров ЭПР проводились на радиоспектрометре РЭ 1306 при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

а) Исходные порошки

Во всех исходных порошках наблюдался характерный спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO : $g = 2,0014$, $a = 18,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A = -81,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ⁵. В измельченных кристаллах идентифицирован сигнал от F_1 -центров (анионная вакансия, захватившая 1 электрон) $c = g = 2,0023 \pm 0,0002$, $A_N = 3,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и шириной центральной линии $\Delta H = 0,8 \pm 0,1$ Э. В отожженных кристаллических порошках и порошке марки ОСЧ сигнал от F-центров отсутствовал.

Обнаружено изменение амплитуды сигнала линий Mn^{2+} ($I_{Mn^{2+}}$) в измельченных кристаллах в зависимости от размера частиц (резкое ее ослабление при $d < 130$ мкм) (см. рис. 1а). Поскольку интегральная интенсивность не зависела от размера частиц, такое поведение $I_{Mn^{2+}}$ связано с возрастающей ролью дефектной структуры при уменьшении размера частиц. В пользу этого предположения свидетельствовали⁶: а) уширение линий СТС, б) увеличение амплитуды сверхтонких запрещенных переходов (СЗП), в) усиление асимметрии спектра (отношения амплитуды низкополевой и высокополевой компонент спектра I_1/I_6) (рис. 2а). В отожженных порошках зарегистрирован сигнал Mn^{2+} , характерный для бездефектного MgO , причем амплитуда линий достаточно хорошо отражала изменение содержания ионов Mn^{2+} в образцах. Так отжиг на воздухе приводил к заметному ослаблению сигнала даже в крупных частицах (рис. 1а). Такое ослабление обусловлено диффузией кислорода в поверхностные слои частиц и переводом расположенных там ионов Mn^{2+} в Mn^{3+} , ЭПР которых из-за малых времен релаксации не наблюдается. Однако диффузией кислорода в поверхностный слой постоянной толщины нельзя объяснить характер изменения интенсивности сигнала исчерпывающим образом. Необходимо учесть еще ряд процессов, протекающих как при измельчении порошков, так и их отжиге.

Сравнение дисперсного состава порошка до и после отжига показало, что термобработка на воздухе приводит к появлению в данной фракции мелких частиц, т.е. способствует охрупчиванию и „доразрушению” крупных частиц. Это согласуется с результатами измерения интенсивности спектра ЭПР Mn^{2+} по фракциям порошка, когда; I) отжиг предшествовал разделению на фракции, II) разделение проводилось до отжига. Спектр в первом случае для частиц крупных фракций оказался более интенсивным.

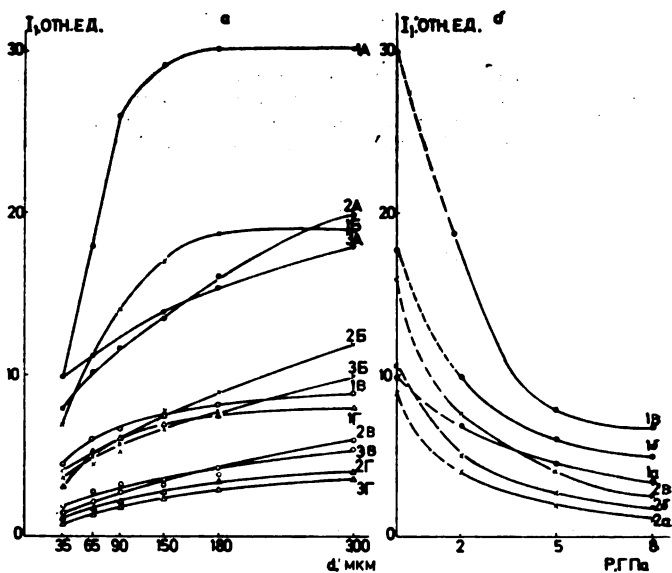


Рис. 1. Зависимость изменения амплитуды СТ-компоненты ($m = -5/2$) от размера кристаллических частиц (а) и величины давления прессования (б): 1 — измельченные кристаллы; 2 — измельченные кристаллы после отжига при 1400 К; 3 — измельченные кристаллы после отжига при 1500 К; А — порошки; Б — порошки после прессования при $P = 2$ ГПа; В — 5 ГПа; Г — 8 ГПа; а — размер частиц 35 мкм; б — 65 мкм; в — 180 мкм.

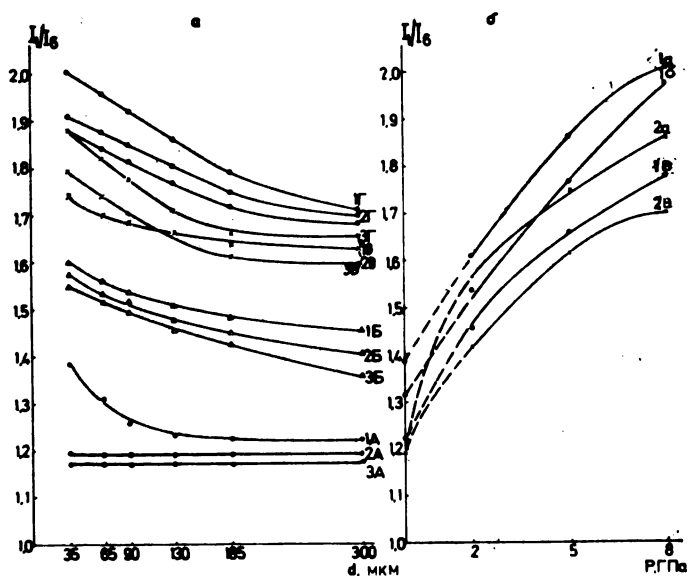


Рис. 2. Зависимость отношения амплитуд СТ-компонентов $m = -5/2$ и $m = 5/2$ от размера кристаллических частиц (а) и величины давления прессования (б). Обозначения что и на рис. 1.

б) Прессованные образцы

В прессованных образцах с увеличением давления всестороннего сжатия отмечено: а) уменьшение амплитуды сигнала Mn^{2+} при неизменной интегральной интенсивности линий (см. рис. 16, 3), б) увеличение ширины линий (рис. 3), в) возрастание параметра асимметрии как всего спектра (I_1/I_6), так и отдельных его СТ-компонентов (A/B) (рис.

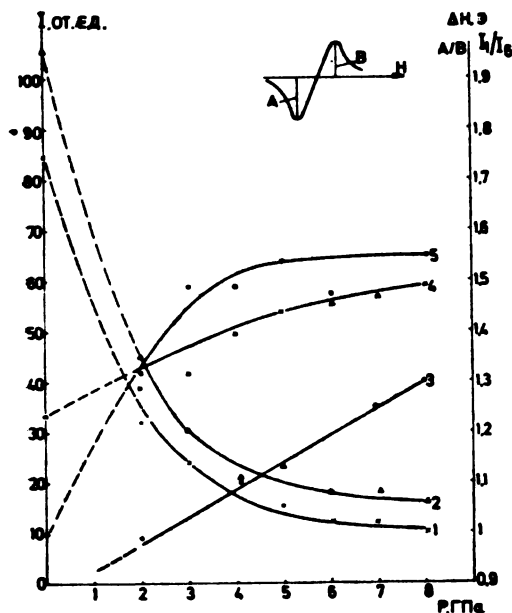


Рис. 3. Изменение от величины давления прессования порошков марки ОСЧ сигнала ЭПР Mn^{2+} : 1 — амплитуды центрального перехода с $m=5/2$; 2 — амплитуды центрального перехода $m=-5/2$; 3 — ширины линии с $m=-5/2$; 4 — отношения I_1/I_6 ; 5 — параметра асимметрии A/B линии с $m=5/2$.

26, 3), г) рост интенсивности СЗП, д) возникновение амплитуды (пропорциональное давлению прессования) сигнала F-центров (рис. 4). Основные наблюдаемые изменения в прессовках из порошков марки ОСЧ и измельченных кристаллах приведены на рис. 1—4.

Известно, что при медленном пластическом деформировании кристаллов MgO генерируются анионные вакансии, которые последующим γ -облучением переводятся в F-центры⁷. Ударное нагружение⁸, деформирование с большими скоростями⁹ сопровождается непосредственным появлением F-центров. Поскольку одной из причин инициирования F-центров могла оказаться большая скорость изменения величины приложенного давления, нами были проанализированы спектры ЭПР в образцах, для которых скорость достижения необходимого давления изменялась от 10 до 300 с. Заметной зависимости I_F от скорости нагружения обнаружено не было (см. табл. I).

Сравнение результатов по прессованию при давлении 8 ГПа в камерах различных типов существенных отличий в изменении спектров Mn^{2+} не выявило, однако амплитуда сигнала от F-центров в „чечевице” была примерно в 1,5 раза больше, чем в „тороиде” (табл. I). Интенсивность же сигнала F-центров для различных слоев была различной.

Изменения спектров ЭПР Mn^{2+} и инициирование F-центров в образцах, приготовленных из смеси MgO и BNr , оказались слабее, чем из чистого MgO , спрессованного в тех же условиях. При разделении таких образцов на слои не обнаружено каких-либо различий между ними в интенсивности сигнала F-центров и отношении I_1/I_6 (табл. I).

Деформационное изменение спектра ЭПР Mn^{2+} в образцах, полученных из предварительно спрессованного порошка ОСЧ, оказалось более заметным (особенно для давлений 5 и 8 ГПа), чем при „свободной засыпке” (см. рис. 3 и табл. I).

ТАБЛИЦА I. Соотношение амплитуд I_1/I_6 в спектре ЭПР Mn^{2+} и интенсивность сигнала от F-центров в прессованных порошках MgO

Тип порошка	Условия прессования	I_1/I_6 ($\pm 5\%$)	I_p , отн. ед. ($\pm 10\%$)
Кристаллические неотожженные, $d \approx 35$ мкм	8 ГПа, тороид, $t=10$ с	2,0	6,0
	8 ГПа, тороид, $t=300$ с	2,0	5,4
	8 ГПа, чечевица	2,0	9,0
	7 ГПа, чечевица, слой I	1,9	9,0
	II	"	8,7
	III—V	"	8,4
	VI	"	8,1
	VII	"	7,8
	VIII	"	8,4
	IX	"	8,1
	X	"	7,5
3 MgO+1 BNr	7 ГПа, чечевица, I—X слой	1,65	3,5
ОСЧ	2 ГПа, тороид	1,3	—
	5 ГПа, тороид	1,5	0,05
	8 ГПа, тороид	1,8	0,15

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

а) Анализ спектра ЭПР Mn^{2+} в MgO

Для объяснения изменений в спектре Mn^{2+} воспользуемся статистической теорией неоднородного уширения резонансных линий^{10,11}. Результаты этой теории неоднократно применялись для объяснения экспериментальной угловой зависимости ширины и формы линий ЭПР тонкой структуры в кристаллах. Однако, для переходов $-1/2 \rightarrow +1/2$ такой анализ не проводился. Поскольку в поликристалле наблюдаются, главным образом, только эти переходы, рассмотрим особенности их формирования при наличии в кристалле дефектов решетки. В общем случае спингамльтониан, описывающий спектр ЭПР иона Mn^{2+} в искаженном кубическом поле, можно представить⁶ как:

$$\mathcal{H} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{6} a [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)] + A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + D[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] \quad (1)$$

Последний член учитывает наличие искажений. Считаем, что ось искажения совпадает с одной из кристаллографических осей $\langle 001 \rangle$. С учетом поправок второго и третьего порядка теории возмущений угловая зависимость переходов $-1/2, m \rightarrow +1/2, m$ запишется в виде¹²⁻¹⁴:

$$g \beta H = g \beta H_0 \frac{2}{3} \frac{a^2}{g \beta H_0} (2 + 3p - 5p^2) - Am - \frac{A^2}{2g \beta H_0} \left(\frac{35}{4} - m^2 \right) + \frac{4D^2 \sin^2 2\theta}{g \beta H_0} -$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{2 D^2 \sin^4 2\theta}{g \beta H_0} - \frac{5}{2} \frac{a D}{g \beta H_0} \sin^2 2\theta (\sin^2 \theta \cos 4\varphi - 7 \cos^2 \theta + 3) + \frac{70 A^2 a m}{(g \beta H_0)^2} p - \\
& - \frac{4 A^2 D m}{(g \beta H_0)^2} (3 \cos^2 \theta - 1) - \frac{36 D^2 A m}{(g \beta H_0)^2} \sin^2 2\theta + \frac{2 D^2 A m}{(g \beta H_0)^2} \sin^4 \theta, \quad (2)
\end{aligned}$$

где $p = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cdot \cos 4\varphi)$.

Если сдвиг энергии одиночного центра определяется членами второго порядка, которые в рассматриваемом случае являются максимальными, ширина резонансного сигнала и его смещение оказываются пропорциональными плотности дислокаций¹¹. Поскольку между плотностью дислокаций и средним параметром искажений существует достаточно простая связь $D_{cp} \approx \sqrt{N}$ ¹⁵, допустимо предположение, что каждому деформированному состоянию соответствует своя плотность дислокаций, т.е. своя величина D_{cp} .

Неоднородно-уширенную за счет дефектов линию ЭПР в кристалле можно рассматривать как композицию (свертку) лоренцова и гауссова распределений, причем лоренцова линия характерна для бездефектного кристалла, а гауссова обусловлена наличием дефектов. Из (2) найдем сдвиг (ширину гауссиана) резонансного сигнала:

$$\begin{aligned}
H_D - H_{D=0} = \frac{D}{g\beta} \left[\frac{4 D \sin^2 2\theta}{g \beta H_0} - \frac{2 D \sin^4 \theta}{g \beta H_0} - \frac{5}{2} \frac{a}{g \beta H_0} \sin^2 2\theta (\sin^2 \theta \cos 4\varphi - \right. \\
\left. - 7 \cos^2 \theta + 3) - \frac{4 A^2 m}{(g \beta H_0)^2} (3 \cos^2 \theta - 1) - \frac{36 D A m}{(g \beta H_0)^2} \sin^2 2\theta + \frac{2 D A m}{(g \beta H_0)^2} \sin^4 \theta \right] \quad (3)
\end{aligned}$$

При свертке ширина результирующего сигнала выражается через составляющие его лоренцову и гауссову линии как¹⁶:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_L^2}{2} + \sqrt{\frac{\Delta H_L^2}{4} + \Delta H_G^2} \quad (4)$$

Следовательно, исходя из (3) и (4), ширина центрального перехода (ЦП) в кристалле с дефектами обладает угловой зависимостью. При малых значениях D и a (когда экспериментально трудно измерить смещение и уширение ЦП) дефекты кристаллической решетки должны привести к ослаблению амплитуды сигнала и появлению ее анизотропии, которая сильнее выражена для высокополевых СТ-компонентов.

В поликристалле результирующий спектр формируется за счет сигналов-откликов, положение которых определяется условием $\frac{\sin \theta}{dH(\theta)/d\theta} \rightarrow \infty$,

где $dH(\theta)/d\theta$ — производная выражения (2). Для ЦП, принимая $\varphi = 45^\circ$, сигналы-отклики наблюдаются при $\theta_1 = 90^\circ$ и $\theta_2 = 54^\circ 45'$ для случая $D \ll a$ и $\theta_1 = 90^\circ$

и $\theta_2 = \arctg \sqrt{\frac{4 - 36 Am/g\beta H_0}{5 - 37 Am/g\beta H_0}}$ для $D \gg a$. Разделение сигналов-откликов при

θ_1 и θ_2 возрастает с увеличением D и зависит от m . При θ_1 ширина индивидуальной линии отличается от ΔH при θ_2 . Т.е. увеличение дефектности порошков должно сопровождаться как ослаблением амплитуды ЦП, так и возрастанием параметра асимметрии сигналов, зависящим от m .

Проведенный теоретический анализ поведения линий центрального перехода в поликристалле полностью объясняет полученные экспериментальные результаты и позволяет перейти к количественной оценке параметра искажения D . Наиболее просто оценить величину D_{cp} можно из измерений отношения интегральных интенсивностей СЗП и ЦП. Согласно работе 6 для поликристаллов:

$$I_{сзп}/I_{цп} = \left[\frac{35}{4} - m(m+1) \right] \left[\frac{512}{15} D_{cp}^2 + \frac{800}{63} a^2 \right] \frac{1}{(g\beta H_0)^2} \quad (5)$$

Изменения D_{cp} от величины давления прессования образцов приведены на рис. 5. Характер поведения асимметрии СТ-компонентов указывает на то, что D имеет отрицательный знак.

Как следует из выражений (3) и (5), чувствительность линий ЭПР к нарушениям кристаллической решетки зависит от ширины линии в исходных образцах (чем меньше ΔH , тем при меньших значениях D можно зарегистрировать изменения спектров), и рабочей частоты спектрометра (чем меньше рабочая частота, тем к большим изменениям в характеристике результирующего спектра это приводит).

Анализ формы линии СТ-компонентов показал, что вместо увеличения вклада гауссовой составляющей в результирующую линию, присущего для неоднородно-уширенных сигналов, наблюдается рост лоренцовой составляющей. Идентичность кривых насыщения в исходном и деформированном образцах исключает возможность определяющей роли механизмов однородного уширения индивидуальной линии. Лоренцовый характер деформационно-уширенных кривых замечен в спектрах ЭПР Fe^{2+} и ДЭЯР Co^{2+} в MgO^{10} . Вполне возможно, что такое изменение формы линии обусловлено созданием в образцах широкого набора дефектов (дислокаций, вакансий и др.) и неравномерностью их распределения по объему.

б) Исходные порошки

Анализ изменений в спектре ЭПР ионов Mn^{2+} позволяет сделать некоторые выводы о дефектной структуре исходных порошков. Так, зависимость $I_{Mn^{2+}}$ (рис. 1а) и I_1/I_0 (рис. 2а) от размера частиц указывает на возрастающую роль пластического деформирования при формировании разрушением частиц размером менее 130 мкм, когда зона деформирования охватывает ядро частицы. Это согласуется с утверждением^{17,18}, что для частиц широкого класса металлов и сплавов с уменьшением размеров (< 100 мкм) характерно увеличение их прочности и пластичности.

Уменьшение $I_{Mn^{2+}}$ на 30% в отожженных порошках с $d \approx 300$ мкм и на 60% в частицах с $d \approx 35$ мкм по сравнению с неотожженными порошками также свидетельствует о некотором отличии дефектной структуры порошков различных фракций. Такое отличие легко объяснить, если учесть, что в частицах при измельчении образуются раскрывшиеся и нераскрывшиеся крупные и мелкие трещины и их зародыши, причем их образование зависит от размера частиц. К крупным отнесем трещины, геометрические размеры которых l близки к размерам самой частицы, к мелким — $l \ll d$. Поверхность сколов раскрывшихся крупных трещин покрыта сетью мелких трещин. Судя по всему, при механической деструкции в частицах $d > 130$ мкм создается частично упорядоченная дефектная структура, представляющая собой сеть нераскрывшихся крупных трещин с размером ячейки менее 60 мкм. Отжиг на воздухе приводит к их раскрытию, что способствует диффузии кислорода уже по мелким трещинам в объем частиц. Для частиц $d < 100$ мкм характерно образование, в основном, мелких трещин. Данные для порошков, отожженных при 1400 и 1500 К почти совпадают, что можно связать с наличием в частицах определенной поверхностной (приграничной) дефектной зоны мелких трещин толщиной ≈ 4 мкм, в которую легко диффундирует кислород. Естественно предположить, что ионы Mn^{2+} , дающие сигнал ЭПР в отожженных образцах, расположены в объемных слоях частиц.

в) Прессованные образцы

Отсутствие заметной зависимости I_F от скорости нагружения и наблюдение линии F-центров в измельченных кристаллах позволило отнести появление сигнала за счет процесса хрупкого разрушения исходных кристаллических частиц порошка при прессовании. Природа образования F-центров может быть объяснена следующим образом. Известно, что разрушению кристалла предшествует возникновение скоплений дислокаций², т.е. создание областей с повышенным содержанием вакансий. С другой стороны, формирование новой поверхности при раскрытии трещины сопровождается эмиссией электронов с различными энергиями, ионизационными, оптическими и др. явлениями¹⁹. Поскольку оба эти процесса протекают практически одновременно, можно считать, что при разрушении твердых тел генерация вакансий в зоне разрушения сопровождается интенсивным облучением этой зоны, стимулирующим образование F-центров. Это объясняет наблюдаемую ранее идентичность парамагнитных центров, полученных как при облучении кристаллов, так и при их механическом разрушении²⁰.

Интенсивность сигнала F-центров в исходных измельченных кристаллах оказалась пропорциональной эффективной поверхности образцов, и обратно пропорциональной d . Таким образом, сравнивая интенсивности сигналов от F-центров в исходных порошках и спрессованных образцах, можно оценить средний размер частиц в таблетке после всестороннего сжатия. При такой оценке следует учитывать, что диспергирование на воздухе уничтожает $\approx 80\%$ F-центров, образующихся при разрушении в вакууме или инертной среде⁶, а всестороннее сжатие происходит в ограниченном объеме, куда доступ воздуха затруднен. Вычисленные средние размеры частиц в спрессованных образцах приведены в табл. II.

ТАБЛИЦА II. Средний размер частиц в образцах после прессования по данным ЭПР

Условия прессования	Средний размер частиц в образцах, мкм					
Исходные образцы	35	65	90	130	180	300
Неотожженные 2 ГПа	30	43	60	65	80	100
Неотожженные 5 ГПа	24	24	24	27	32	40
Неотожженные 8 ГПа	20	21	18	18	23	32
Отожженные 8 ГПа	32	50	68	80	87	100

Для подтверждения эффекта измельчения при прессовании нами было проведено исследование частиц порошка полученных образцов, в проходящем поляризованном свете в иммерсионном препарате на микроскопе МИН-8. Полученные микрофотографии для порошков фракции с $d \approx 300$ мкм, спрессованных при различных давлениях, приведены на рис. 6.

При анализе размерного эффекта разрушения при прессовании (см. рис. 4б и табл. II) нужно учитывать по крайней мере две особенности: а) масштабное упрочнение — увеличение прочности с уменьшением размера частиц, что обычно связывают со статистическим распределением трещин

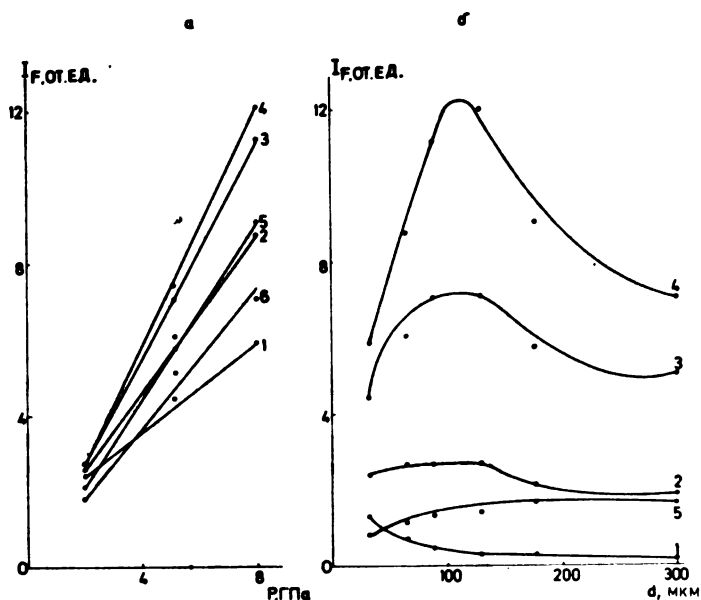


Рис. 4. Изменение интенсивности сигнала F_1 -центров в зависимости от: а) величины приложенного давления P для частиц размером 35 мкм (1), 65 (2), 90 (3), 130 (4), 180 (5) и 300 мкм (6); б) размера частиц d в исходных неотожженных кристаллических порошках (1) и спрессованных при давлении 2 ГПа (2), 5 ГПа (3), 8 ГПа (4), а также в отоженных порошках, спрессованных при 8 ГПа (5).

в объеме тела¹⁸, б) количество опасных трещин или их зародышей в частицах, которое определяется как размером частиц, так и числом внешних воздействий, необходимых для получения данной частицы. Таким образом, в ма-

леньких частицах, получение которых требует большего механического воздействия, должно возникать большее число опасных трещин, которые в действительности характеризуются „неопасными“ направлением и формой²¹. Главную роль масштабное упрочнение играет в случае отожженных порошков, когда количество в них трещин практически не зависит от условий измельчения, а определяется их размером. Параметры а) и б) являются доминирующими при прессовании неотожженных порошков. При приложении всестороннего сжатия средний размер частиц уменьшается и выявляется тенденция к выравниванию конечных значений этой величины, составляющей ≈ 20 мкм при 8 ГПа, что отражает факт существования в крупных исходных частицах структуры нераскрывшихся трещин с периодом ≈ 20 мкм.

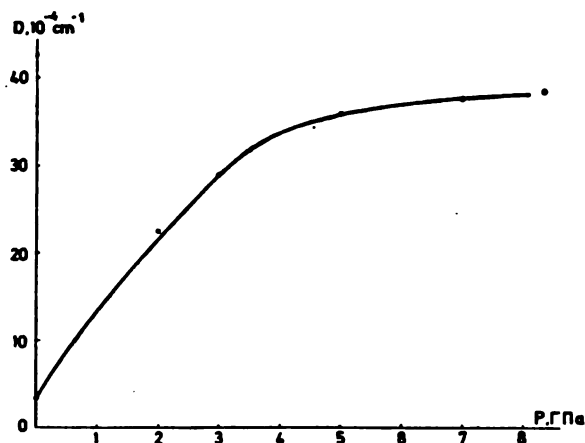


Рис. 5. Изменение параметра искажения D от величины давления прессования (случай „свободной засыпки“ порошков ОСЧ).

Изменение параметров спектра ЭПР Mn^{2+} (см. рис. 1б, 2б, 3 и 5) с ростом давления прессования достаточно хорошо объясняется увеличением плотности дефектов в образцах. Так большему отношению, например, I_1/I_6 соответствует большее значение D и, естественно, большая плотность дис-

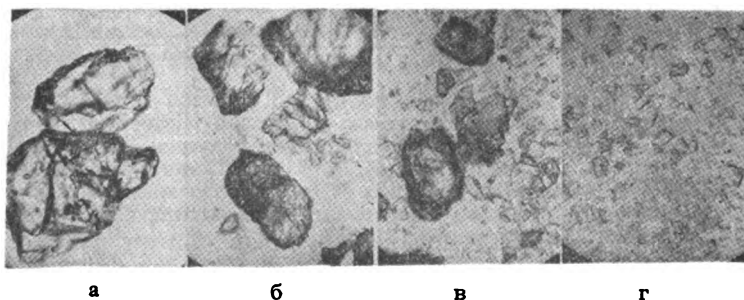


Рис. 6. Микрофотографии частиц порошка с $d = 300$ мкм (а) после прессования при давлении 2 ГПа (б), 5 ГПа (в) и 8 ГПа (г).

локаций N . По данным рис. 1а, 2а, с уменьшением размера исходных частиц степень их деформации при прессовании возрастает. Это согласуется с упоминаемым выше масштабным упрочнением, сопровождаемым увеличением пластичности порошков.

Несколько меньшая степень пластической деформации в отожженных образцах после прессования, оцениваемая по отношению амплитуд СТ-компонентов I_1/I_0 , вызвана, по-видимому, некоторой неравномерностью распределения дислокаций по объему частиц и особенностями методики измерений. Плотность дислокаций больше в поверхностных слоях или местах межчастичных контактов, чем в ядре частицы, а регистрация изменений проводится по ионам Mn^{2+} , которые, как упоминалось выше, расположены в ядре частицы. Кроме того, следует учитывать и исходную дефектную структуру порошков, которая может оказывать влияние на генерацию дислокаций при прессовании.

Поскольку неотожженные порошки по сравнению с отожженными проявляют большую склонность к разрушению при прессовании, в результате которого образуются более пластичные мелкие частицы, возникает вопрос: почему конечная деформируемость образца определяется, главным образом, размером исходных частиц? В связи с этим рассмотрим формирование межчастичных контактов в прессовках. При уплотнении разрушающихся частиц контакты между ними определяются, в основном, их формой. В случае прессования раскалывающихся частиц вначале происходит процесс их раскалывания, а затем деформирования. При этом контакт между осколками формируется по плоскостям раскола исходной частицы. Наличие достаточно плотных контактов между осколками способствует тому, что при деформации такой комплекс ведет себя как крупная частица.

Большая амплитуда сигнала F-центров в образцах, спрессованных в „чечевице“, чем в „тороиде“, может быть объяснена различием в градиентах приложенного давления. Дело в том, что передача давления образцу осуществляется как за счет вертикального перемещения блок-матриц пресса, так и за счет течения материала контейнера в горизонтальной плоскости. Отличия в величинах этих давлений, приложенных к каждой частице, и будут определять эффект раскалывания. Различие в I_F для различных слоев одного и того же образца (табл. I) указывает на неоднородность распределения „градиентов давления“ по его объему. Влияние такого градиента особенно существенно и начальный период прессования. Неизотропность поля механических напряжений сглаживается с течением времени как за счет измельчения, так и за счет пластического течения прессуемого материала.

Существенную роль в процессе разрушения при прессовании играет форма исходных частиц. Чем большее отклонение формы частицы от сферической, тем к большим градиентам напряжений это может привести при прессовании. Не исключено, что отжиг способствует охрупчиванию и последующему откалыванию наиболее выступающих частей отдельных частиц, делая частицу, особенно мелкой фракции, более сферической. Это является еще одним объяснением меньшего значения I_F в отожженных порошках после прессования.

Меньшая деформируемость и степень измельчения частиц MgO , а также отсутствие градиента распределения F-центров по объему (табл. I) в прессовках смесей $MgO + BN_{\Gamma}$ (при прочих равных условиях), свидетельствует

о том, что нитрид бора играет роль выравнивателя как локальных, так и объемных градиентов механических напряжений. В силу своей высокой пластичности BN_r уже при низких давлениях, вытесняясь из зоны контактов частиц MgO , заполняет межчастичные пустоты, препятствуя как разрушению частиц, так и ее деформации. Роль „выравнивателя“ может играть и развитый поверхностный слой частиц. Этим обстоятельством, по-видимому, может быть объяснена меньшая степень деформации порошков ОСЧ по сравнению с порошками кристаллических частиц с $d \approx 35$ мкм.

Различие в деформируемости порошков ОСЧ в „свободной засыпке“ в прессформу и „из предварительно спрессованных таблеток“ отражает чисто геометрические особенности методики прессования. Поскольку каждая пресс-форма рассчитана на прессование какого-то минимального объема материала, то этот минимум в случае „свободной засыпки“, по-видимому, не был достигнут.

При измерении уширения рентгеновских линий (установка ДРОН-2) ширина линии (222) в исходных порошках марки ОСЧ составила $\approx 0,50^\circ$, а в деформированных образцах при 8 ГПа (свободная засыпка) — $0,58^\circ$, что находится в пределах погрешности эксперимента. Это позволяет оценить порядок концентрации дислокаций в деформированном образце $\approx 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Из приведенных результатов по ЭПР следует, что чувствительность центральных переходов спектра ЭПР Mn^{2+} в поликристаллическом MgO к наличию дефектов решетки определяется шириной индивидуальной линии в исходных образцах и оказывается по крайней мере на два порядка выше, чем при измерении уширения рентгеновских линий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено:

а) высокая информативность метода парамагнитного зонда при изучении деформированных прессованием состояний поликристаллов. Проведенный анализ спектра ЭПР Mn^{2+} в поликристалле показал, что учет аксиальной составляющей кристаллического поля и использование результатов статистической теории неоднородного уширения резонансных линий позволяет объяснить все наблюдаемые изменения;

б) сильное всестороннее сжатие приводит к измельчению исходных порошков, которое зависит от состояния и размера частиц. Это указывает на необходимость учета при рассмотрении процесса уплотнения порошков стадии разрушения. Измельчаемость порошков определяется также геометрией прессформы и оказывается неоднородной по объему образца;

в) деформируемость кристаллических частиц, полученных измельчением кристаллов, подчиняется принципу масштабного упрочнения: начиная с $d < 130$ мкм она растет с уменьшением их размера;

г) увеличение давления прессования приводит к возрастанию пластического деформирования порошков, причем сильнее деформируются порошки мелких фракций. Процесс разрушения исходных частиц при прессовании слабо влияет на их деформируемость;

д) деформируемость поликристаллов (а также их измельчаемость) при прессовании ослабевает при добавлении в образец примеси более пластичного материала. Роль такого пластификатора могут играть и поверхностные разрыхленные слои самих частиц.

SUMMARY

INFLUENCE OF HIGH PRESSURES ON THE CONSOLIDATION PROPERTIES OF DISPERSE MAGNESIUM OXIDE POWDER

MARINA M. VLASOVA, SERGEI I. GORBATCHUK, SVETLANA N. GROMYKO, NIKOLAI G. KAKAZEI
VLADIMIR M. MEL'NIK, IVAN N. FRANTSEVICH

*Institute for Problems of Materials Sciences, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,
252142 Kiev, USSR*

and

MOMTCHILLO M. RISTICH

*Institute of Technical Sciences, Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade,
Yugoslavia*

The influence of defects of the crystal lattice on both the width and shape of Mn^{2+} EPR lines in MgO was investigated. The lattice defects cause anisotropies in the widths and shapes of some lines. In cases of polycrystalline samples this lowers signal amplitudes, causes broadening, asymmetry and changes in the superfine components in the spectra. It is shown that the sensitivity of central transitions of Mn^{2+} in MgO , in presence of dislocations, becomes two orders of magnitude higher, compared to X-ray methods of analysis. The obtained results were used for investigation of the regularities of the pressing process of polycrystalline MgO . It was established that the deformability of the powder increases with the decrease of the grain size. It was also found that the decomposition of the initial particles initiates formation of new F-centres.

(Received 11 December 1981)

ИЗВОД

УТИЦАЈ ВИСОКИХ ПРИТИСАКА НА СПЕЦИФИЧНОСТИ КОНСОЛИДАЦИЈЕ ДИСПЕРЗНОГ ПРАХА МАГНЕЗИЈУМОКСИДА

М. В. ВЛАСОВА, С. И. ГОРБАЧУК, С. Н. ГРОМИКО, Н. Г. КАКАЗЕЈ, В. М. МЕЉНИК,
И. Н. ФРАНЦЕВИЧ

Институт за развој материјала АН УССР, Киев, СССР

и

М. М. РИСТИЧ

Институт техничких наука Српске академије наука и уметности, Београд, Југославија

Размотрен је утицај дефеката кристалне решетке на промену ширине и облика линија EPR Mn^{2+} у MgO . Дефекти решетке доводе до појаве анизотропије ширине и облика појединих линија, што у случају поликристалних узорака условљава смањење амплитуде сигнала, повећање њихове ширине, појаве асиметрије у спектру и облику СФ (суперфиних) — компонената. Показано је да је осетљивост централних прелаза Mn^{2+} у MgO у присуству дислокација за два реда виша него што је осетљивост рендгенских метода анализе. Добијени резултати искоришћени су за проучавање законитости пресовања поликристалног MgO . Утврђено је да деформибилност праха расте са смањењем величине честица. Откривено је иницирање F-центра током пресовања, што је условљено разарањем полазних (почетних) честица.

(Примљено 11. децембра 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Радомысльский, Н. И. Шербан, *Порошковая металлургия* No. 11, 12 (1980)
2. X. Ван Бюрен, „Дефекты в кристаллах”, изд-во иностр. лит., Москва 1962, с. 584
3. К. К. Бредли, „Применение техники высоких давлений при исследовании твердого тела”, Мир, Москва 1972, с. 232
4. С. Н. Громыко, В. М. Мельник, А. Н. Францевич, *Порошковая металлургия* No. 4, 94 (1981)
5. В. Лоу, „Парамагнитный резонанс в твердых телах”, изд-во иностр. лит., Москва 1962, с. 242
6. М. В. Власова и Н. Г. Какасей, „Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах”, Наукова думка, Киев 1979, с. 200
7. W. A. Sibley, J. L. Kolopus, W. C. Mallard, *Phys. Status Solidi* **31**, 223 (1969)
8. W. B. Gager, M. J. Klein, W. H. Jones, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 131 (1964)
9. M. J. Klein, W. B. Gager, *J. Appl. Phys.* **37**, 4112 (1966)
10. A. M. Stoneham, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 909 (1966)
11. S. Asano, Y. Nakao, K. Omori, *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 1120 (1965)
12. N. N. Tikhomirova, S. N. Pobryakov, I. V. Nikolaeva, *Phys. Status Solidi* (a) **10**, 593 (1972)
13. А. Абрагам, Б. Блини, „Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов”, Мир, Москва 1972, с. 651
14. Н. Г. Колоскова, *ФТТ* **4**, 3129 (1962)
15. С. Н. Добряков, С. Лебедев, *ДАН СССР* **182**, 68 (1968)
16. И. Д. Морохов, М. И. Трусов, С. П. Чижик, „Ультрадисперсные металлические среды”, Атомиздат, Москва 1977, с. 264
17. Г. С. Ходаков, „Физика измельчения”, Наука, Москва 1972, с. 207
18. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга, „Адгезия твердых тел”, Наука, Москва 1973, с. 279
19. G. K. Waltars, T. L. Estle, *J. Appl. Phys.* **32**, 1854 (1961)
20. Т. Екобори, „Научные основы прочности и разрушения материалов”, Наукова думка, Киев 1978, с. 351.

ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ КАРАКТЕРИСТИКА РАВНОТЕЖЕ КОНДЕНЗОВАНО СТАЊЕ — ПАРА АЛКАЛНИХ МЕТАЛА

МОМЧИЛО М. СТЕВАНОВИЋ

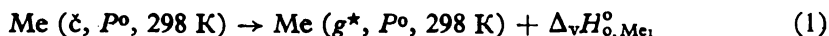
*Институт за материјале, Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522,
11001 Београд*

(Примљено 16. октобра 1981)

Фугацитет сатурације и константа равнотеже кондензовано — парно стање Li, Na, K и Cs одређивани су утврђивањем температурске зависности другог виријалног коефицијента, чији су параметр оптимизирани на основу идентитета израза за стандардну енталпију испаравања преко III и II закона термодинамике. Стандардна енталпија испаравања истих метала за референтну температуру 298 K одређивана је преко израза изведених на основу III и II закона термодинамике. Добијене вредности ове величине, са расипањем резултата око средње вредности много мањим од грешке одређивања, у пуној су сагласности са литературним вредностима, посебно JANAF подацима. Дискутоване су добијене вредности подекспоненцијалног параметра температурске зависности другог виријалног коефицијента.

Проучавање термодинамичких карактеристика равнотеже кондензовано стање — пара алкалних метала има несумњив практични значај, с обзиром на растућу примену ових метала код високотемпературних конвертора енергије, посебно у нуклеарној техници.

Засићене паре алкалних метала представљају смешу молекулских врста, у првом реду атома и двоатомских молекула¹, а одређивање стандардне енталпије сублимације алкалних метала $\Delta_v H_{0,M_1}^\circ$ као енталпије процеса



обично је базирано на изразу изведеном на основу III закона термодинамике

$$\Delta_v H_{0,M_1}^\circ = T \Delta_v \phi - RT \ln K_v \quad (2)$$

у коме K_v представља константу равнотеже кондензована супстанца — пара, а $\phi = -(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ редуковану Gibbs-ову функцију.

При томе се или занемарује присуство димера у пари, и користећи за прорачуне податке са ниских температура, парна фаза третира као идеалан моноатомски гас, када је

$$K_v = p^s \quad (3)$$

или парна фаза третира као неидеалан гас, при чему је константа равнотеже одређена равнотежним фугацитетом

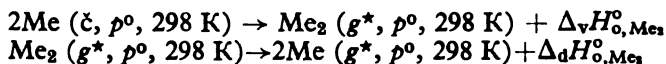
$$K_v = f^s \quad (4)$$

Овај други поступак узима у обзир на посредан начин присуство вишеатомских честица у парама^{8,9}.

Evans и сарад.¹ присуство димера у засићеним парама алкалних метала узимају у обзир на тај начин што $\Delta_v H_{0, Me_2}^{\circ}$ као термички ефекат реакције (1) одређују као збир

$$\Delta_v H_{0, Me_2}^{\circ} = 1/2 \Delta_v H_{0, Me}^{\circ} + 1/2 \Delta_d H_{0, Me_2}^{\circ} \quad (5)$$

енталпија процеса



$\Delta_v H_{0, Me_2}^{\circ}$ се одређује преко израза (2) и (3), с тим што се за p° узимају експериментално одређене вредности равнотежног парцијалног притиска двоатомске молекулске врсте, а за $\Delta_d H_{0, Me_2}^{\circ}$ спектроскопски одређене вредности ове величине¹.

У одређивању $\Delta_v H_{0, Me_2}^{\circ}$ преко израза (2) и (3) Hultgren и сарад.⁴ засићене паре алкалних метала третирају као неидеалан гас, чије се запреминско понашање описује једначином стања облика

$$Pv = RT + (bp/T^m) + (cp^2/T^2) \quad (6)$$

при чему се вредности параметара b , c и m добијају оптимизацијом на основу релације

$$\Delta_v H_{0, Me_2}^{\circ} = T\Delta_v \varphi - RT \ln p^{\circ} - (bp/T^m) - (cp^2/2T^2) \quad (7)$$

изведене из израза (2), (4) и (6). Фугацитет у једн. (2) одређен је преко параметара једн. (6). Начин оптимизирања параметара даје једначини (6) сасвим емпиријски карактер.

Из експериментално одређених P - V - T података за парну фазу Na, K и Cs, у интервалу притисака од 20—3500 kPa и интервалу температура од 950 до 1650 K, Ewing и сарад.² утврђују температурске зависности виријалних коефицијената B , C и D . На основу последњих, дакле, на основу аналитичког израза за P - V - T везу изведеног из директних мерења P , V и T , као и на основу експериментално утврђене температурске зависности напона паре, преко израза (2) и (4) одређују $\Delta_v H_{0, Me_2}^{\circ}$. Несумњиво коректан прорачун базиран на експерименталним мерењима има недостатак у томе што се опсег притиска и температуре у коме је утврђена зависност виријални коефицијент — температура и опсег температуре за који се врше прорачуни $\Delta_v H_{0, Me_2}^{\circ}$ не поклапају.

ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ВЕЛИЧИНА

За одређивање стандардне енталпије сублимације на референтној температури $T_0 = 298 \text{ K}$ Li, Na, K и Cs примењен је поједностављен поступак који смо поставили раније^{10,11}, којим се истовремено одређује и температурна зависност другог виријалног коефицијента засићених пара ових метала за област температура непосредно испод нормалне температуре кључања.

Засићене паре алкалних метала третирамо као моноатомски неидеалан гас чије запреминско понашање описујемо виријалном једначином стања

ограниченом на други виријални коефицијент B . Теоријска разматрања Hill-a³, Kilpatrick-a⁶ и Sinanoglu-a и Pitzer-a⁹ показују да је за гас који поред атома садржи фракције њихових вишеатомских врста, на повишеним температурама, услед изражене дисоцијације и асоцијације, примена формализма виријалних коефицијената за смешу као целину целисходнија од третирања система као смеше, које имплицира примену партиционих функција. На основу теоријских радова O'Connell-a и Prausnitz-a⁸ и Woolley-a¹³ температурску зависност B представљамо релацијом

$$B = -aT \exp(b/T). \quad (8)$$

У прорачунима су коришћене експериментално утврђене зависности напона паре алкалних метала облика

$$\ln p^s = A + (\beta/T) + \gamma \ln T \quad (9)$$

са вредностима параметара A , β , γ узетим за Na, K и Cs из рада Stone и сарад.¹², а за Li из књиге Кубашевског¹⁴.

Одређивање $\Delta_v H^\circ_{Me}$ је вршено преко израза изведених на бази III и II закона термодинамике

$$\Delta_v H^\circ \text{ (III)} = T\Delta\phi - RT \ln p^s B p^s \quad (10)$$

$$\Delta_v H^\circ \text{ (II)} = -\Delta(H^\circ_T - H^\circ_0) + RT^2 \frac{d \ln p^s}{dT} + T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{B p^s}{T} \right). \quad (11)$$

Из последња четири израза изведен је израз за други виријални коефицијент B

$$B = T \frac{\Delta_v(H^\circ_T - H^\circ_0) T \Delta\phi - RT \ln p^s B p^s - R(\beta + \gamma T)}{[(1 + \gamma) T + \beta - b] p} \quad (12)$$

Параметри a и b температурне зависности другог виријалног коефицијента Li, Na, K и Cs оптимизирани су полазећи од горњег израза

$$\ln(|B|/T) = \ln a + b/T \quad (13)$$

комбинованом методом простих итерација и линеарне регресије. За полазну вредност b_0 израчунава се, преко израза (12) вредност B_0 за седам температура у температурном опсегу од 500 K испод нормалне температуре кључања. Из низа добијених вредности B_0 , на бази израза (13) методом линеарне регресије одређују се вредности параметара a_1 и b_1 . Са новодобијеном вредношћу b_1 израчунава се нови низ вредности B_1 , из којих се методом линеарне регресије долази до вредности a_2 и b_2 итд. Итерације су вршене до $\delta b_i^* \leq 10^{-5}$, при чему је коефицијенат корелације за линеарну регресију једначине (13) достигао вредности 0,999.

Користећи оптимизиране вредности параметара a и b (таблица I) одређене су вредности $\Delta_v H^\circ_{Me}$ преко израза (10) и (11) изведених на бази III и II закона термодинамике за горе поменутих седам температура за сваки

* $\delta b_i = (b_{i+1} - b_i) / b_1$.

алкални метал. При оптимизацији параметара a и b , а затим и при одређивању $\Delta_v H^\circ$ коришћене су вредности редукованих функција из таблица JANAF⁵ за кондензовано стање и стање идеалног гаса моноатомских честица Li, Na, K и Cs, а израчунавања су вршена на рачунару Varian 73.

ТАБЛИЦА I TABLE

Вредности параметра a и b у температурној зависности $B=f(T)$ и средње вредности $\Delta_v H^\circ_{Me1}$
 Values of the parameters a and b in the temperature dependence $B=f(T)$ and the average values of $\Delta_v H^\circ_{Me1}$

Метал Metal	$a \times 10^8$ (m ³ /mol)	$b \times 10^{-8}$ (K)	$\Delta_v H^\circ_{Me1}$ (J/mol)
Li	0,02164	17,239	160 558 $\pm$ 30
Na	0,17220	10,523	107 877 $\pm$ 50
K	2,96293	5,201	89 484 $\pm$ 188
Cs	1,48163	6,204	76 876 $\pm$ 167

Коришћењем вредности оптимизираних параметара a и b , преко израза за одређивање фугацијетета засићења који произилази из изложеног описивања запреминског понашања засићених пара алкалних метала

$$\ln f^s = A + (\beta/T) + \gamma \ln T - (aT\gamma/R) \exp[A + (\beta + b)/T] \quad (14)$$

могу се прорачунати, а у току одређивања $\Delta_v H^\circ$ (III) за поједине температуре прорачунате су вредности фугацијетета засићења, односно константе равнотеже кондензовано стање — пара као моноатомски неидеалан гас алкалних метала.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

У табlici I су приказане средње вредности $\Delta_v H^\circ_{Me1}$ (из одређивања за 7 температура испод нормалне температуре кључања) уз највећа регистрована одступања вредности рачунатих преко III и II закона термодинамике. С обзиром на тачност података за ϕ , $(H_T^\circ - H^\circ)$ и p^s коришћених у свим прорачунима, максимална могућа грешка израчунатих вредности је већа у случајевима од регистрованих одступања од средњих вредности. Прорачуната из грешака вредности редукованих функција и напона паре, она је за Li, Na и K $\leq \pm 500$ J/mol и ≤ 1500 J/mol за Cs.

Добијене вредности $\Delta_v H^\circ_{Me}$ за све метале су у пуном слагању са вредностима ових величина цитираним у литератури (таблица II) не само кад се има у виду тачност наведених вредности, него и кад се узму у обзир одступања од средњих вредности. Укажујемо на изванредно слагање наших резултата са вредностима $\Delta_v H^\circ_{Me1}$ из најновијих JANAF таблица⁵ (таблица II). Уочавамо, при том, да су расипања око средњих вредности у нашем случају најмања, што је нормално последица ефикасне оптимизације параметара a и b на основу два егзактна термодинамичка израза, преко којих су затим вршени прорачуни. Ово истовремено представља потврду применљивости усвојеног облика температурске зависности B , и изведених израза за фугацијетет засићења ових алкалних метала, а у извесном смислу и теоријских модела Woolley-a¹³ и O'Connell-a и Prausnitz-a⁹.

ТАБЛИЦА II TABLE

Вредности $\Delta_f H^\circ_{0, Me1}$ у J/mol за референтну температуру $T_0 = 298$ K из разних извора
 Values of $\Delta_f H^\circ_{0, Me1}$ in J/mol for the reference temperature $T_0 = 298$ K according to various sources

Извор, Source	Li	Na	K	Cs
Hultgren и сар. ⁴	161 940 ± 1670	108 240 ± 630	89 660 ± 210	78170 ± 290
Evans и сар. ¹	160 940 ± 410	108 260 ± 210	89 90 ± 340	—
Ewing и сар. ²	—	107 200	90 540	76 360
JANAF таблице ⁵	160 780 ± 1670	107 810	89 200 ± 840	76 690
Овај рад, this work	160 558 ± 30	107 877 ± 50	89 484 ± 188	76 876 ± 167

Међутим, у вези са последњим мора се констатовати да се само у случају К добија вредност параметра b која је линеарна функција стандардне енталпије дисоцијације K_2 ($bR \approx \Delta_d H^\circ_{T, Me2}$) (таблица III) како то предвиђају модели Woolley-a¹³ и O'Connell-a и Prausnitz-a⁴ кад разматрају гасну смешу атома и двоатомских молекула. Из таблице III се види да су вредности bR изведене за Li, Na и Cs веће од $\Delta_d H^\circ_{T, Me2}$ и у сва три случаја блиске вредностима стандардне енталпије дисоцијације позитивног јона димера ових метала ($\Delta_d H^\circ_{0, Me2^+}$). Последњу констатацију тешко је протумачити, осим као

ТАБЛИЦА III TABLE

Вредност енталпија дисоцијације¹⁵ и вредности bR у kJ/mol
 Enthalpies of dissociation¹⁵ and values of bR in kJ/mol

Метал Metal	Температурни опсег (K) Range	bR	$\Delta_d H^\circ_{0, Me2}$	$\Delta_d H^\circ_{T, Me2}$	$\Delta_d H^\circ_{0, Me2^+}$
Li	1000 — 1500	143,40	99,04	209,80	157,81 ± 8,40
Na	700 — 1100	87,53	73,26 ± 4,10	77,26 ± 4,10	94,19 ± 2,10
K	600 — 1000	43,26	53,58 ± 4,2	56,76 ± 4,20	87,91 ± 25,11
Cs	500 — 900	51,60	38,01	40,62	46,05 ± 6,37

коинциденцију. С друге стране, међутим, треба рећи да смо користећи из различитих извора вредности редукованих функција^{1,4,5} и температурске зависности напона паре^{7,12,14} у суштини идентичним поступком, добили за Na вредности $\Delta_f H^\circ$ и параметра b међусобно доста сличне, при чему је вредност bR увек била блиска $\Delta_d H^\circ_{0, Na2^+}$ (таблица IV).

Вредности подекспоненцијалног параметра b температурске зависности другог виријалног коефицијента пара Na, K и Cs које презентирају Ewing и сарад.² одговарају теоријском моделу Woolley-a¹³ ($bR = \Delta_d H^\circ_{T, Me2}$), али само ако се узме да је $\Delta_d H^\circ_{0, Me2}$ независно од температуре. Међутим, иако Ewing и сарад.² одређују виријалне коефицијенте из експерименталних мерса P , V и T за температуре од 1000 до 1650 K, они при оптимизацији виријалних коефицијената подекспоненцијалним параметрима предодређују вредности пропорционалне стандардним енталпијама дисоцијације двоатомских, односно

ТАБЛИЦА IV TABLE

Вредности $\Delta_v H^\circ$ и подекспоненцијалног параметра b за Na при коришћењу вредности редукованих функција и температурске зависности напона паре из различитих извора
 Values of $\Delta_v H^\circ$ and the pre-exponential parameter b for sodium from reduced functions and the temperature dependence of the vapour pressure, according to various sources

Извор вредности редукованих функција Origin of reduced function values	Извор температурске зависности напона паре Origin of vapour pressure data	$\Delta_v H^\circ$ (J/mol)	b (K)	bR (kJ/mol)
Ref. 4	Ref. 7	108 700	10 454	86,96
Ref. 4	Ref. 14	109 060	11 770	97,90
Ref. 1	Ref. 7	108 200	10 600	88,17
Ref. 5	Ref. 12	107 880	10 523	87,53

вишеатомских врста за 0 K. Због тога облик температурске зависности трећег и четвртог виријалног коефицијента ових аутора не одговара теоријским изводима Woolley-a¹³.

Уосталом, чини нам се најмање погрешно да разлоге за вредности подекспоненцијалних параметара b које смо за алкалне метале извели у овом раду и за које не важи једнакост Rb и $\Delta_d H^\circ_{T, Me}$ вежемо управо за температурску зависност последње величине.

ЗАКЉУЧАК

Засићене паре алкалних метала као смеша моноатомских и диатомских честица третиране су као реалан гас чије се запреминско понашање описује виријалном једначином ограниченом на други виријални коефицијент. За облик температурске зависности другог виријалног коефицијента усвојена је експоненцијална зависност на основу теоријског модела Woolley-a¹³.

Одређене су вредности стандардне енталпије сублимације Li, Na, K и Cs, из података за напон паре, редуковану Gibbs-ову функцију и редуковану енталпију на температурама испод нормалне температуре кључања, преко III и II закона термодинамике, оригиналним поступком аутора којим је истовремено утврђена температурна зависност другог виријалног коефицијента и вредност фугацитета засићене паре ових метала, односно константа равнотеже кондензовано — парно стање.

Добијени резултати $\Delta_v H^\circ$, са малим расипањем резултата око средње вредности, слажу се са литературним подацима посебно оним из најновијих таблица JANAF⁵.

Добијене вредности подекспоненцијалног параметра температурске зависности другог виријалног коефицијента B су такве да је производ bR за K близак вредности енталпије дисоцијације димера, док је за Li, Na и Cs знатно већи од ове величине и у сва три случаја близак енталпији дисоцијације позитивног јона димера.

ОЗНАКЕ ВЕЛИЧИНА — NOTATION

P — притисак, pressure
 V, v — запремина, volume

T	— температура, temperature
Z	— фактор компресибилности, compressibility factor
G	— Gibbs-ова функција, Gibbs function
H	— енталпија, enthalpy
$\Phi = -(G^\circ - H^\circ)/T$	— редукована Gibbs-ова функција, free energy function
$H^\circ_T - H^\circ_0$	— редукована енталпија, reduced enthalpy
B, C, D	— виријални коефицијенти, virial coefficients
A, β, γ	— коефицијенти температурне зависности напона паре, vapour pressure temperature dependence coefficients
a, b, c	— параметри температуре зависности виријалних коефицијената, parameters of virial coefficient temperature dependence
K_v	— константа равнотеже, equilibrium constant
f	— фугацијет, fugacity
Me	— метал, metal

Горњи индекси — Superscripts:

o	— стандардно стање, standard state
$*$	— идеално гасно стање, ideal gas state
s	— стање засићења, saturation state

Доњи индекси — Subscripts:

o	— референтна температура, reference temperature
v	— испаравање, vapourization
d	— дисоцијација, dissociation

SUMMARY

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE VAPOUR — CONDENSED STATE EQUILIBRIA OF ALKALI METALS

MOČILO M. STEVANOVIĆ

The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O.Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

The fugacity of saturation and the vapour — condensed state equilibrium constants of Li, Na, K and Cs were derived from the temperature dependences of the second virial coefficients (B); their parameters were optimized by a procedure based on the identity of third and second law expressions for the standard enthalpy of evaporation. The obtained values with error margins considerably lower than experimental ones, are in good agreement with literature data, particularly with the ones of JANAF Tables. The obtained values of the pre-exponential factors of the temperature dependences of B are discussed.

(Received 16 October 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Evans, R. Jacobson, T. R. Munson, D. D. Wagman, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **55**, 83 (1955)
2. C. T. Ewing, J. P. Stone, J. P. Span, R. R. Miller, *J. Chem. Eng. Data* **11**, 460, 473 (1966)
3. T. L. Hill, „*Statistical Mechanics*“, McGraw-Hill, New York 1956, p. 146
4. R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley, „*Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*“, J. Wiley, New York—London 1963, p. 180
5. *Janaf Thermochemical Tables*, Eds. D. R. Stull, H. Propert, National Reference Data Service, National Bureau of Standards US, 1971
6. J. E. Kilpatrick, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **7**, 10 (1956)
7. M. M. Makanski, C. H. Muendel, W. A. Selke, *J. Phys. Chem.* **59**, 40 (1955)
8. J. P. O'Connell, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **9**, 579 (1970)

9. O. Sinanoglu, K. S. Pitzer, *J. Can. Phys.* **31**, 960 (1959)
10. М. Стевановић, А. Михајлов-Дудуковић, *Зборник радова ТНФС* **9**, 157 (1978)
11. М. Stevanović, S. Jovanović, A. Mihajlov, *Proc. XXV Jug. Konf. ETAN* (u štampi)
12. J. P. Stone, C. T. Ewing, J. R. Spann, E. W. Steinkuller, D. D. Williams, E. R. Muller *J. Chem. Eng. Data* **11**, 315 (1966).
13. H. W. Woolley, *J. Chem. Phys.* **21**, 236 (1953)
14. O. Kubaschewski, „*Metallurgical Thermochemistry*“, Pergamon Press, London 1958
15. К. Ц. Краснов, „*Молекулярные постоянные неорганических веществ*“, Изд. Химия, Ленинград 1979.

PARAMETRES OPTIQUES DE LA SURFACE DE CUIVRE POLIE ELECTROLYTIQUEMENT

LJUBOMIR D. ARSOV et DRAGAN SLAVKOV*

*Faculté de Technologie et *Faculté de Métallurgie à l'Université „Cyrille et Méthode“,
YU-91000 Skopje, Yougoslavie*

(Reçu le 27 novembre 1981)

Les paramètres optiques de la surface de cuivre polie électrolytiquement sont déterminés dans la gamme de la longueur d'onde de 0,431 jusqu'à 0,630 μm . Les équations des calcul des paramètres ellipsométriques Δ et ψ qui font les corrections des erreurs provenant de la nonidéaliété de la $\lambda/4$ plaque d'ondes compensatrices sont données. Par les mesures des paramètres ellipsométriques Δ et ψ , pour les différentes valeurs de l'angle d'incidence, graphiquement sont déterminés: le principal angle de 71° et l'angle pseudo-Brewsterienne de 66° pour la surface de cuivre polie électrolytiquement. Il est montré que les paramètres optiques peuvent se déterminer avec une grande précision si les mesures expérimentales de la surface de cuivre polie électrolytiquement s'effectuent immédiatement après l'électropolissage, dans la gamme d'incidence l'angle de 55° jusqu'à 85°. Les paramètres optiques obtenus par les mesures ellipsométriques de la surface de cuivre polie électrolytiquement sont comparés avec les paramètres optiques donnés dans la littérature pour les surfaces de cuivre préparées de différents façons et mesurées avec les différentes méthodes. Il est montré que la méthode ellipsométrique peut servir de méthode très précise pour déterminer les paramètres optiques et l'état physico-chimique des surfaces polies électrolytiquement.

Détermination des paramètres optiques d'un métal est de grande importance dans les études des propriétés physico-chimiques de ce métal et son application comme matériel constructif dans l'industrie chimique et électrique. Les études optiques ne sont possibles que sur les surfaces plates et brillantes pour éviter d'une grande part l'influence négative de la réflexion diffuse à cause de la rugosité de la surface. Aussi le processus de préparation de la surface métallique est très important et souvent il diffère pour les différents métaux. Les études des propriétés physico-chimiques des métaux par les méthodes optiques, en vue de déterminer des paramètres optiques, en générale se rapportent jusqu'à présent aux surfaces métalliques obtenues sous forme de film suite de l'évaporation du métal sur une base de quartz. Cette manière de préparation des surfaces métalliques exige des accessoires techniques plus compliqués qui protègent de l'influence de l'atmosphère pendant les mesures. Comme l'on le sait l'oxygène de l'atmosphère change considérablement la composition chimique de la surface métallique. Aussi est-il nécessaire d'effectuer les mesures ellipsométriques dans le vide dont l'influence de l'oxygène est assez diminuée.

Dans nos travaux précédents nous avons montré que l'influence de l'atmosphère et la formation du film naturel sur les surfaces métalliques électrolytiquement polies est beaucoup moins manifesté que sur celles obtenues par éva-

poration^{1,2}. Au surplus nous avons montré que les déterminations exactes des paramètres optiques sont possibles si les mesures sont effectuées dans l'atmosphère et si pendant les calculations des paramètres optiques l'on prend en considération l'épaisseur du film naturel formé³. Il a été aussi montré chez quelques métaux, comme par exemple Ti⁴ et Al⁵, que si pendant les mesures sur leur surface se forme un film mince dont l'épaisseur ne dépasse pas 2 nm alors ce film n'influe pas considérablement sur les valeurs des paramètres optiques de la surface métallique. Aussi dans les derniers temps pratique-t-on de plus en plus les études optiques sur les surfaces métalliques polies électrolytiquement.

Dans ce travail les paramètres optiques de la surface de cuivre polie électrolytiquement sont déterminés au moyen des mesures ellipsométriques dans les conditions ex situ.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de l'échantillon. Electrolytiquement pur 99,99% à l'orientation (111) le monocristal de cuivre est tout d'abord poli mécaniquement rudement au papier d'éméri 600 et ensuite finement au SiC 1200 sur la machine pour la préparation des surfaces planes parallèles. Après le lavage ultrasonique dans l'alcool méthylique, les échantillons de cuivre ont été poli électrolytiquement dans la solution contenant 65% H₃PO₄. Pendant l'électropolissage la surface de travail (l'anode) est plongée dans la solution horizontalement entourée de 3 électrodes représentant les cathodes de Pt plongées perpendiculairement sous forme de réseau. L'électropolissage s'effectue dans des conditions stationnaires à la température d'ambiant sous la tension de 2 V et le temps de l'électropolissage de 15 min. Pendant l'électropolissage la nivelation de la surface métallique et la dissolution du métal se déroulent de sorte que l'on obtient la surface métallique bien définie et reproductible ayant les mêmes propriétés optiques et structurales comme le substrat métallique.

Après le polissage électrolytique chaque échantillon est immédiatement lavé ultrasoniquement dans l'alcool méthylique et ensuite très vite centré sur l'ellipsomètre avec un mécanisme spécial et mesuré dans l'air dans des conditions ex situ.

Mesures ellipsométriques. Toutes les mensurations ellipsométriques sont effectuées dans la gamme de la longueur d'onde de 0,431 μ m jusqu'à 0,630 μ m au moyen du manuel „Thin Film Ellipsometer“ type 43603—200, Rudolph Research. Pour chaque longueur d'onde les azimuts des polarisateur et analyseur sont mesurés dans les quatre zones principales quand la position de l'azimut du compensateur est fixée à $\pm 45^\circ$.

Le compensateur se trouvait entre le polarisateur et l'échantillon de sorte que sur l'échantillon étudié la lumière polarisée elliptiquement frappe et se transforme après la réflexion au lumière polarisée linéairement. Pour l'intensité minimale de la lumière réfléchie linéairement polarisée on lit les valeurs d'azimuts des polarisateur et analyseur par rapport à l'incidence plane. Les mensurations ellipsométriques sont décrites avec plus de détails dans ref. 6 et 7.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les paramètres optiques de la surface de cuivre polie électrolytiquement se déterminent par les mensurations expérimentales des paramètres ellipsométriques Δ et ψ . Les valeurs de ces paramètres dépendent des propriétés physico-chimiques de la surface étudiée et de l'angle d'incidence auquel les mensurations sont effectuées. Selon les positions de polarisateur, compensateur et analyseur de chacune des 4 zones principales on calcule les paramètres ellipsométriques Δ et ψ . Pendant ces calculs il faut prendre en considération les erreurs qui surviennent à cause de la nonidéalité de la plaque $\lambda/4$ d'onde compensatrice. Auss

est-il nécessaire d'avoir deux paires de valeurs P et A déterminées expérimentalement dans les deux différentes zones pour la même position du compensateur Q . Quand le compensateur se trouve devant l'échantillon étudié les équations suivantes sont valables.

Pour $Q = -45^\circ$ (1 et 3 zone), les valeurs de P et A mesurées expérimentalement dans la première zone sont P_1 et A_1 et dans la troisième P_3 et A_3 .

$$\operatorname{tg}^2 \psi = -\operatorname{tg} A_1 \cdot \operatorname{tg} A_3, \quad (1)$$

$$\cos \Delta = -\frac{\sin(A_3 - A_1) \cdot \sin(-P_3 - P_1 - 90)}{2 \operatorname{tg} \psi \cdot \cos A_1 \cdot \cos A_3 \cdot \sin(P_1 - P_3)} \quad (2)$$

Pour $Q = +45^\circ$ (2 et 4 zone), les valeurs de P et A mesurées expérimentalement dans la deuxième zone sont P_2 et A_2 et dans la quatrième P_4 et A_4

$$\operatorname{tg}^2 \psi = -\operatorname{tg} A_2 \cdot \operatorname{tg} A_4 \quad (3)$$

$$\cos \Delta = \frac{\sin(A_4 - A_2) \cdot \sin(90 - P_4 - P_2)}{2 \operatorname{tg} \psi \cdot \cos A_2 \cdot \cos A_4 \cdot \sin(P_2 - P_4)} \quad (4)$$

Les valeurs moyennes de Δ et ψ , données sur le tableau I, pour les zones (1 et 3) et (2 et 4) représentent les vraies valeurs des paramètres ellipsométriques Δ et ψ pour la plaque d'onde réelle.

TABLEAU I. Valeurs de Δ et ψ , calculées par les équations (1—4), pour la surface de cuivre polie électrolytiquement; $\lambda = 0,5461 \mu\text{m}$, $\varphi = 70^\circ$

Zone	P	Q	A	ψ	Δ
1	3,25	-45	38,85	37,18	96,66
3	93,40		114,45		
2	87,65	+45	34,80	37,24	94,16
4	117,75		140,25		
				$\psi_m = 37,21$	$\Delta_m = 95,41$

Choix de l'angle d'incidence. Sur la fig. 1 les courbes de Δ et ψ sont données en fonction de l'angle d'incidence dans les limites de 30° jusqu'à 87° . Pour les valeurs de l'angle d'incidence plus basses que 30° il est techniquement impossible

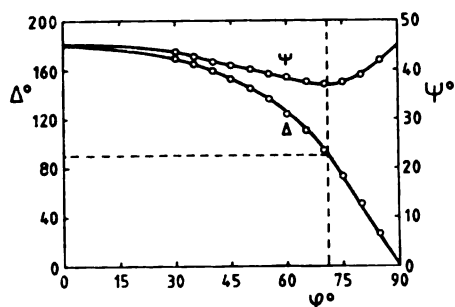


Fig. 1. Δ et ψ en fonction de l'angle d'incidence

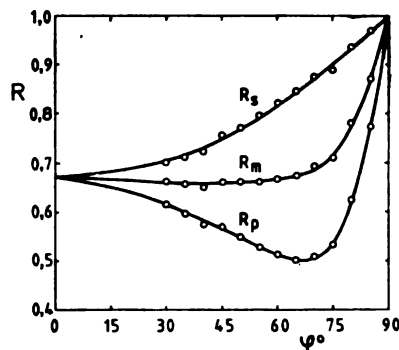


Fig. 2. Les facteurs de réflexion R_s , R_m et R_p en fonction de l'angle d'incidence

d'effectuer les mesures sur notre ellipsomètre de sorte que pour $\varphi=0$ Δ et ψ sont extrapolés jusqu'à leurs valeurs théoriques de $\Delta=180^\circ$ et $\psi=45^\circ$. Comme l'on voit sur la fig. 1 à $\Delta=90^\circ$ correspond l'incidence principale $\varphi=71^\circ$. Pour cet angle il exist une coïncidence entre le point d'inflexion sur la courbe de Δ et le minimum sur la courbe de ψ . Sur la fig. 2 les courbes des facteurs de réflexion sont données en fonction de l'angle d'incidence. Comme l'on voit sur la fig. 2, R_p a la valeur minimale de 0,5 pour $\varphi=66^\circ$ qui représente la valeur pseudo-Brewsterienne.

Les études semblables ont été effectuées par Weiss⁸ qui a mesuré le facteur de réflexion du film de cuivre obtenu par l'évaporation de cuivre pur sur la base de quartz. Il a obtenu la valeur minimale de 0,51 pour R_p et l'angle pseudo-Brewsterien de 67° , valeurs qui sont très proches des nôtres.

On pose le question: Est-ce-que le choix de l'angle d'incidence auquel s'effectuent les mensurations influe considérablement sur les valeurs des paramètres optiques? Quelques auteurs comme Feachem et Tronstad⁹, Vašiček¹⁰, Martens et collaborateurs¹¹ croient que l'angle d'incidence influe considérablement. Par contre autres auteurs comme Emberson¹² et Hall¹³ affirment que cette influence de l'angle d'incidence sur les paramètres optiques est négligeable.

Sur la fig. 3 sont données les courbes de n et k en fonction de l'angle d'incidence. Pour les angles d'incidence plus bas, n et k ont des valeurs un peu plus grandes. Avec l'augmentation de l'angle d'incidence n et k diminuent au début hyperboliquement et ensuite ils prennent des valeurs constantes. La dépendance linéaire, c'est-à-dire les valeurs constantes de n commencent à partir de 55° jus-

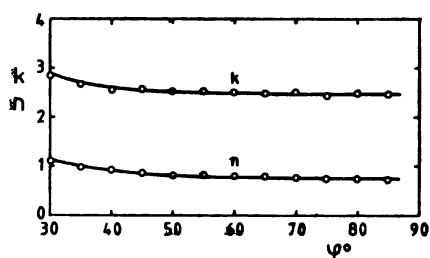


Fig. 3. Les valeurs de n et k en fonction de l'angle d'incidence

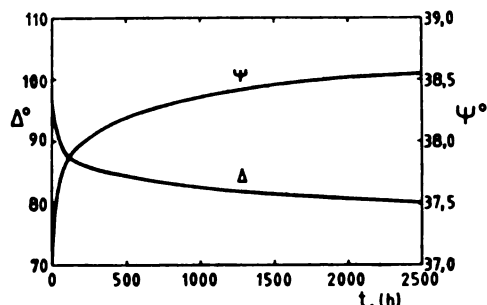


Fig. 4. Croissance du film naturel sur la surface de cuivre polie électrolytiquement, présentée par les variations de Δ et ψ .

qu'à 85° tandis que pour le k à partir de 50° jusqu'à 85° . Sur la fig. 3 on voit clairement que pour la surface de cuivre poli électrolytiquement les mensurations ellipsométriques à partir de $\varphi=55^\circ$ jusqu'à $\varphi=85^\circ$ peuvent s'effectuer parce que dans cette région les paramètres optiques n et k sont indépendants de l'angle d'incidence. Pourtant comme l'on voit dans la fig. 1 les mensurations ellipsométriques sont le plus sensibles autour du point d'inflexion pour la courbe de Δ . Les plus petites variations de φ provoquent de grandes variations du Δ tandis que les variations de ψ sont moins manifestés parce que dans cette région la courbe de ψ a son minimum. La majorité d'auteurs recommandent qu'il faut effectuer les mensurations sur l'angle d'incidence qui se trouve entre l'angle principal et l'angle

pseudo-Brewsterien^{14,15}. Dans notre cas les mensurations les plus précises sont entre $\varphi=67^\circ$ et $\varphi=70^\circ$. Nous avons choisi l'angle d'incidence de 70° de sorte que toutes nos mensurations suivantes sont effectuées à cet angle.

L'évolution du film d'oxyde naturel. Le cuivre exposé dans les conditions atmosphériques réagit chimiquement avec l'oxygène et sur sa surface se forme spontanément un film d'oxyde naturel. L'épaisseur de ce film dépend de la température et du temps d'exposition de la surface métallique dans l'atmosphère.

Sur la fig. 4 les variations de Δ et ψ sont démontrées en fonction du temps pour la température ambiante de 20°C et la pression atmosphérique. Comme l'on voit dans la fig. 4 l'allure de Δ diminue hyperboliquement avec le temps tandis que l'allure de ψ augmente paraboliquement. Les variations de Δ avec le temps sont beaucoup plus grandes que celles de ψ . Après 2500 h Δ varie à partir de 95,6 jusqu'à 80,5 tandis que ψ à partir de 37,2 jusqu'à 38,5. Les plus grandes variations de Δ et ψ ont lieu au début ce qui est en accord avec la théorie de Mott^{16,18} d'après laquelle l'oxydation et l'évolution du film d'oxyde naturel se déroule avec les migrations des ions du substrat métallique traversant par diffusion la couche naturelle déjà formée, par les défauts du film, et sur la surface du film s'exercent les réactions avec l'oxygène de l'air. A la différence de quelques métaux comme par exemple le titanium sur lequel nous avons montré que la croissance du film naturel est presque complètement arrêtée après 720 h¹, pour le cuivre la croissance du film naturel n'est pas arrêtée même après 2500 h. Cela nous indique que la réactivité chimique du cuivre est plus grande tandis que sa stabilité contre la corrosion est plus petite par rapport à celle du titanium.

On pose la question si nos mensurations ellipsométriques 5 min après l'électropolissage sont effectuées assez rapidement de sorte que l'épaisseur du film naturel n'influe pas considérablement sur les paramètres optiques? On peut obtenir la réponse en mesurant les facteurs de réflexion pour l'angle d'incidence de 45° . Selon Burge et Bennett¹⁸ pour la surface métallique pure sans oxyde naturel, si les mensurations sont effectuées à l'angle d'incidence de 45° , la relation suivante est valable

$$R_s^2 = R_p \quad \text{ou} \quad R_s^2/R_p = 1. \quad (5)$$

L'existence du film d'oxyde naturel change ce rapport de sorte qu'avec l'augmentation du film d'oxyde le rapport R_s^2/R_p est plus bas que 1. Dans notre cas, au début de la première mensuration ellipsométrique ce rapport était 0,9999 tandis qu'après 2500 h il était 0,9913. En prenant en considération la valeur de 0,9999 on peut conclure que le film d'oxyde est très mince. Au début de l'expérience la première mensuration ellipsométrique peut s'estimer satisfaisante pour les calculs des paramètres optiques de la surface de cuivre polie électrolytiquement.

Paramètres optiques. A partir des valeurs Δ et ψ mesurées expérimentalement, on calcule les paramètres optiques: $\hat{n}$, $\hat{\epsilon}$, $\hat{\sigma}$, R_p , R_s et R_0 donnés sur le tableau II. Toutes les données sur le tableau sont déterminées en utilisant les équations décrites dans ref. 19 qui se rapportent aux substrats métalliques. Quelques auteurs croient que sur la surface de cuivre se forme un film mince pendant la polissage électrolytique dans la solution phosphatique. Selon Novak et coll.²⁰ la plus probable composition de ce film est un mélange de Cu_2O et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Les calculs de $\hat{n}$ par les équations de Lorentz-Lorenz pour la longueur d'onde de 0,5461 μm ont donné les valeurs: $n(\text{Cu}_2\text{O})=2,7-2,8$ et $n(\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2)=1,8-1,9$. Les valeurs de k sont déterminées expérimentalement par Winterbottom²¹, et pour la

TABLEAU II. Les paramètres optiques de la surface de cuivre pour les différentes longueurs d'onde et l'angle d'incidence $\varphi = 70^\circ$

$\lambda, \mu\text{m}$	Δ_m	ψ_m	n	k	$-\varepsilon_1$	ε_2	R_0	R_p	R_o	$\sigma_1 \cdot 10^{-15}$	$-\sigma_2 \cdot 10^{-15}$
0,4313	85,75	34,92	0,90	2,08	3,53	3,75	0,82	0,40	0,54	1,03	1,26
0,4422	89,89	34,99	0,94	2,25	4,20	4,27	0,83	0,40	0,57	1,17	1,42
0,4535	92,80	35,07	0,97	2,38	4,73	4,67	0,84	0,41	0,59	1,28	1,57
0,4758	89,77	35,48	0,90	2,26	4,32	4,07	0,84	0,42	0,58	1,12	1,46
0,4867	97,44	35,27	1,03	2,60	5,72	5,38	0,85	0,42	0,62	1,47	1,84
0,4978	97,43	35,73	0,98	2,62	5,89	5,17	0,86	0,44	0,63	1,42	1,89
0,5091	94,67	35,88	0,92	2,49	5,36	4,63	0,86	0,45	0,62	1,27	1,75
0,5312	94,81	37,15	0,80	2,54	5,80	4,09	0,87	0,50	0,66	1,12	1,86
0,5461	95,64	37,21	0,81	2,58	6,00	4,18	0,88	0,50	0,67	1,14	1,92
0,5640	95,19	41,81	0,33	2,64	6,90	1,76	0,94	0,75	0,84	0,485	2,17
0,5750	96,67	41,94	0,32	2,72	7,33	1,79	0,95	0,76	0,85	0,491	2,28
0,5860	99,70	42,38	0,29	2,89	8,31	1,72	0,96	0,79	0,88	0,472	2,55
0,5982	104,17	43,42	0,19	3,17	10,02	1,24	0,97	0,87	0,93	0,341	3,02
0,6083	106,63	43,84	0,15	3,32	11,08	1,01	0,98	0,90	0,95	0,278	3,31
0,6192	105,80	43,81	0,15	3,27	10,72	1,00	0,98	0,90	0,95	0,275	3,21
0,6301	106,24	43,63	0,17	3,30	10,89	1,17	0,98	0,89	0,94	0,322	3,26

longueur d'onde de 0,5461 μm elles sont : $k(\text{Cu}_2\text{O}) = 0,0086$ et $k(\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 0,01$. Pour ces données on voit clairement que les valeurs de n pour le film de cuivre $[\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ sont assez plus élevées que les valeurs de n pour le cuivre pur. Au contraire, les valeurs de k pour le film de cuivre sont assez plus basses que les valeurs de k pour le cuivre pur. Pourtant, si les mensurations ellipsométriques s'effectuent immédiatement après le polissage électrolytique, par les données obtenues on peut conclure que n et k du film n'influent pas considérablement sur n et k du substrat métallique. Celles-ci nous indiquent aussi que le film formé pendant l'électropolissage est assez mince et son épaisseur ne dépasse pas 2 nm. Cette hypothèse est vérifiée dans le tableau III où sont données les valeurs comparatives prises de la littérature des indices de réfraction n et k de cuivre préparé à des modes différents et mesurés par plusieurs auteurs selon des méthodes et conditions différentes. Comme l'on peut le voir sur le tableau III il existe une grande dispersion des indices de réfraction du cuivre en dépendance du mode de préparation de l'échantillon et des conditions des mensurations. La plus grande valeur de n 0,995 est pour la surface du cuivre poli chimiquement tandis que la valeur plus basse de n 0,741 est pour le cuivre évaporé. En prenant en considération que l'existence d'un film superficiel augmente n , il est évident que la grande dispersion de n pour la surface de cuivre poli électrolytiquement est provoquée par l'existence d'un film superficiel à une épaisseur considérable. Notre n a une

TABLEAU III. Les indices de réfraction du cuivre pour la longueur d'onde 0,5461 μm

	n	k	ref.
Film de cuivre évaporé	0,806	2,14	22
Film de cuivre évaporé	0,741	2,42	23
Film de cuivre évaporé	0,865	2,05	24
Film de cuivre évaporé	0,790	2,45	8
Surface de cuivre polie chimiquement	0,995	2,41	25
Surface de cuivre polie électrolytiquement	0,810	2,580	ce travail

valeur qui se trouve à peu près au milieu entre les valeurs maximales et minimales données au tableau III, ce qui nous indique que l'application de la méthode ellipsométrique au point de vue statistique est tout à fait justifiée. En ce qui concerne k , l'existence d'un film superficiel devrait diminuer considérablement la valeur de k . Notre k a la plus grande valeur de 2,58. Nous ne pouvons pas expliquer le déplacement de cette valeur par rapport aux autres avec l'existence d'un film superficiel. Si l'on prend en considération que la croissance du film naturel sur les surfaces évaporées est assez plus rapide que sur les surfaces électropolies², il est probable qu'au moment des mesures ellipsométriques l'épaisseur du film naturel sur la surface de cuivre poli électrolytiquement est la plus mince par rapport à toutes les autres épaisseurs du film naturel sur les surfaces de cuivre données au tableau III.

CONCLUSIONS

— Le film qui se forme pendant le polissage électrolytique avec le composition de Cu_2O et $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ²⁰ n'influe pas considérablement sur l'exactitude de détermination des paramètres optiques de la surface de cuivre poli électrolytiquement.

— L'évolution du film naturel influe considérablement sur les paramètres ellipsométriques Δ et ψ .

— La croissance du film naturel n'est pas arrêtée même après 2500 h, ce qui nous indique que les mensurations ellipsométriques sur la surface de cuivre polie électrolytiquement chez les conditions ex situ, peuvent donner des résultats satisfaisants s'ils s'effectuent immédiatement après l'électropolissage.

Remerciement. Les auteurs remercient vivement le Dr. Ing. Dragomir Arsov pour l'aide permanente à la réalisation de ce travail.

SYMBOLES ET NOTATIONS

- P — azimuth de polariseur par rapport au plan d'incidence
 A — azimuth de analyseur par rapport au plan d'incidence
 Q — azimuth de l'axe rapide du compensateur par rapport au plan d'incidence
 Δ et ψ — différence relative de phase et amplitude relative des deux composants mutuellement normaux du vecteur électrique après la réflexion de la surface étudiée.
 $\hat{n} = n - ik$ — indice complexe de réfraction
 n — indice de réfraction (partie réelle)
 k — indice d'extinction (partie imaginaire)
 $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ — constante diélectrique complexe
 $\hat{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2$ — constante complexe de conductivité optique
 R_p — facteur de réflexion parallèle au plan d'incidence
 R_s — facteur de réflexion perpendiculaire au plan d'incidence
 R_0 — facteur de réflexion à l'incidence normale
 $R_m = (R_p + R_s)/2$ — facteur de réflexion de la lumière nonpolarisée
 λ — longueur d'onde
 φ — angle d'incidence

ИЗВОД

ОПТИЧКИ ПАРАМЕТРИ ЕЛЕКТРОПОЛИРАНЕ БАКАРНЕ ПОВРШИНЕ

ЉУБОМИР Д. АРСОВ и ДРАГАН СЛАВКОВ

Технолошки факултет и Факултет за металургија, Универзитет „Кирил и Методиј“, 91000 Скопје

Оптички параметри електрополиране бакарне површине одређивани су елипсометријски у таласном подручју од 0,4313 до 0,6301 μm . Дате су корекционе једначине за прерачунавање елипсометријских параметара Δ и ψ при чему су узете у обзир грешке које настају услед неидеалности таласне $\lambda/4$ плочице. Преко мерења елипсометријских параметара Δ и ψ , за различите упадне углове, графичким путем одређени су: главни угао од 71° и псеудо-Brewster-ов угао од 66° за електрополирану бакарну површину. Показано је да се оптички параметри електрополиране бакарне површине могу одредити са великом тачношћу ако се елипсометријска мерења изводе непосредно након електрополирања код упадних углова од 55° до 85° . Оптички параметри електрополиране бакарне површине добивени елипсометријским мерењима упоређени су са литературним подацима оптичких параметара бакарне површине припремане на различите начине и мерена различитим методама. Показано је да елипсометријска метода може да послужи као веома прецизна метода за одређивање оптичких параметара и физичко-хемијског стања електрополираних металних површина.

(Примљено 27. новембра 1981)

BIBLIOGRAPHIE

1. Lj. Arsov, B. Popov, A. Prusi, *Inter. Soc. Electrochem. Extend. Abst.* **2**, 581 (1980)
2. Lj. Arsov, *Thèse de Doctorat*, Belgrade 1980
3. Lj. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, *Colloq. Int. Phys. Chim. Surf. Vide* **2**, 114 (1975)
4. T. Smith, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 774 (1972)
5. A. Prusi, *Thèse de troisième cycle*, Zagreb 1979
6. P. Delahay and C. Tobias, „*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*“, Vol 9, John Wiley, New York 1972
7. K. Zaninger, A. Revest, *RCA Review* **85**, (1964)
8. K. Weiss, *Z. Naturforsch.* **3a**, 143 (1948)
9. C. Feachem, L. Tronstad, *Proc. Roy. Soc. London*, **A1**, 115 (1943)
10. A. Vašiček, *Czech. J. Phys.* **1**, 190 (1952)
11. F. Martens, P. Theroux, R. Plumb, *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 788 (1963)
12. R. Emberson, *Ibid.* **28**, 443 (1963)
13. A. Hall, *Ibid.* **55**, 911 (1965)
14. R. Muller, *Surface Sci.* **16**, 14 (1969)
15. J. Zeidler, R. Kohles, N. Bashara, *Appl. Opt.* **13**, 1591 (1974)
16. N. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1175 (1939)
17. N. Mott, *J. Chim. Phys.* **44**, 172 (1974)
18. D. Burge, H. Bennett, *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 1428 (1964)
19. Lj. Arsov, *J. Eng. Phys.* **20**, 5 (1979)
20. M. Novak, A. Reddy, H. Wroblowa, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 733 (1970)
21. A. Winterbottom, *Kgl. Norske Videnskob. Selskab. Skrifter* **1** (1955)
22. F. Martens, R. Plumb, *J. Opt. Soc. Am.* **54**, 1063 (1964)
23. L. Schulz, *Ibid.* **44**, 357 (1954)
24. H. Lowery, H. Wilkinson, D. Smore, *Phil. Mag.* **22**, 769 (1963)
25. A. Tool, *Phys. Rev.* **31**, 1 (1910).

GHDB-811

UDC 669.131.8:544.68

Original scientific paper

INFLUENCE OF THE TEMPER CAST STRUCTURE ON THE RESULTS OF THE EMISSION SPECTROMETRIC ANALYSIS OF CASTINGS

BOŠKO PAVLOVIĆ, BOJAN GOLUBOV and ŽIVAN ŽIVANOV

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, FAMIL „Potisje“, YU-24430 Ada, and Faculty of Science, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia

(Received 26 June 1981; revised 19 December 1981)

Comparing results of the emission spectrometric analysis of temper cast samples of the same chemical composition and of different metallographic structure, we found that the differences in spectral line intensity of the basic element in different samples can be reduced when corresponding spark conditions are applied. We also investigated the surface erosion of temper cast samples of different quality and observed the evaporation of F, C, S, P, Mn, Si and Cr in the spark plasma under six different spark conditions. A working nomogram is made for determining the amount of carbon in temper cast of different quality.

The usual emission spectrometric method for determining the chemical composition of temper cast does not yield reproducible results, mostly because of the sample unhomogeneity. The unhomogeneity of temper cast is due to the metallographic structure of different quality cast. When discharge takes place, elements, chemical components of the cast, evaporate from the surface of the investigated sample, which is used as a supporting electrode in the spectrometric analysis. Thus the unhomogeneity in the cast structure affects the spark plasma composition and therefore the spectral line intensity. It is known that the heat conductivity, which in a certain way influences the reproducibility of the results of the spectrometric analysis depends on the cast metallographic structure. Further, the nonuniform spark discharge process is a consequence of the disturbed symmetry of the electric field between the supporting and the counter electrode² due to small unhomogeneity in the sample electrode. And finally, the erosion velocity of the supporting electrode material, i. e. of the sample material used for the supporting electrode, depends strongly on the energy and length of spark discharge³ and on the atmosphere⁴ in which the discharge takes place. In the case of spectrometric analysis of cast iron, the problem of the quantitative spectrometric determination of the components presents a special problem due to the presence of a variable quantity of carbon⁵. Taking into consideration the unsatisfactory reproducibility of the spectrometric analysis of the temper cast, the same procedure may not be applicable under the identical conditions if the samples have different structure. In this paper we have investigated the change in spectral line intensity of a certain number of elements in the temper cast samples, which were of the same chemical composition but of different metallographic structures.

EXPERIMENTAL

For spectrometric measurements we used the Hilger Polyvac E600 spectrometer and the Phillips PV 8300 spectrometer. As excitaters for the spark we used the following electric circuits:

K 1	—	460 V;	10 μ F;	0.1 Ω ;	0.56 mH
K 2	—	460 V;	20 μ F;	3.1 Ω ;	0.06 mH
K 3	—	460 V;	40 μ F;	3.1 Ω ;	0.06 mH
K 4	—	1000 V;	20 μ F;	2.0 Ω ;	residual.
K 5	—	1000 V;	20 μ F;	5.0 Ω ;	residual.
K 6	—	1000 V;	5 μ F;	0.0 Ω ;	residual.

The intensity of the following spectral lines was measured: Fe 187.7 nm and 271.4 nm, C 193.1 nm, S 181.7 nm and 212.4 nm, P 192.1 nm and 293.3 nm, Mn 180.7 nm, Si 170.3 nm, Cr 206.5 nm and 267.7 nm.

A series of black temper cast samples of different metallographic structures and of the same chemical composition is taken from one spoon and cast into metal chills. The samples were then tempered for a different period of time in order to accomplish the differentiation in structure. The chemical composition of the investigated elements is as follows: Fe 95.20%; C 2.68%; Si 1.50%; Mn 0.43%; S 0.14%; Cr 0.05%. The metallographic characteristics of the samples used for investigating the influence of the temper cast structure on the results of the spectrometric analysis are listed in Table I.

TABLE I. Metallographic characteristics and hardness of black temper cast samples

Notation	Quality	Hardness GN/m ²	Perlite %	Ferrite %	Cementite %
T—1	CTe L 35	1.32	10	90	—
T—2	CTe L 45	1.89	95	5	—
T—3	CTe L 55	2.17	100	—	—
T—4	CTe L 70	3.31	50	—	50
T—5	TL	5.10	—	—	100

The counter electrodes were made of tungsten and the supporting electrode was made of the investigated sample. The sparking was performed either in an argon atmosphere or in vacuum.

RESULTS AND DISCUSSION

The spectral line intensitics are photoelectrically recorded and are indicated through the voltage originating from charging the condensor by the photocurrent. In Fig. 1 the integral values of the intensities of iron (271.4 nm) are shown as a function of the sample hardness (Table I) for different excitation conditions (from K-1 ro K-6). The results show that the temper cast samples, although being of the same chemical composition, do not have the same values of intensities because they have different structures and thus different hardness. Further, under same excitation conditions, these samples of different hardness do not have same changes in intensity of the investigated spectral line of iron. Namely, if excitation takes place under conditions K-2, K-3 and K-4, the investigated line intensity of iron gradually increases as the hardness of the temper cast increases. Under excitation conditions K-1 and K-6 the intensity of iron at first achieves a certain small increase, in samples having an increasing hardness, but then, with the further

increase of hardness, there is a considerable decrease in the line intensity value. When excitation conditions K-5 are applied, the line intensity of iron at first increases as the hardness of the samples increases and then, for hardness values

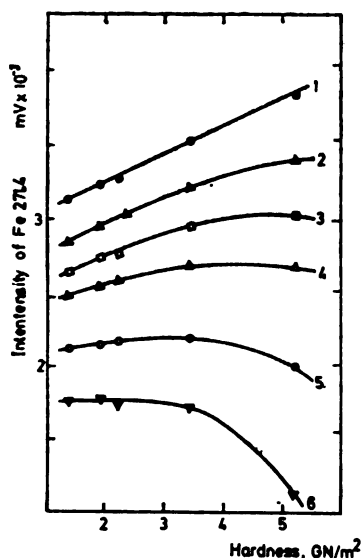


Fig. 1. Spectral line intensities of Fe 271.4 nm as a function of sample hardness.

greater than a certain value, remains almost constant. These results show that spectral analysis of iron in temper cast of the same chemical composition, but of different metallographic structure, may not be performed on a basis of a unique calibration curve.

It is known that the integral values of the line intensity of a certain element depend on the concentration of the excited atoms, or ions, of the considered element in the plasma. The amount of iron evaporating from the electrode surface, together with the other elements, into the spark plasma, depends on the spark conditions because iron is the basic element of temper cast. The measurement results of the integral line intensity of iron (Fe 271.4), mentioned above, show that, under same excitation conditions, samples of same chemical composition but of different hardness i.e. metallographic structure, have different integral intensities of the considered spectral line. The surface erosion of the samples under same spark conditions is not identical. This follows from the fact that the line intensity of a certain element is also proportional to the atom concentration of the considered element in the plasma. Therefore the surface erosion depends on the hardness i.e. on the metallographic structure of the investigated sample.

The results shown in Fig. 1 may be discussed considering the sample hardness and the magnitude of the surface erosion under different spark discharge conditions on one hand and the considered line of iron on the other hand. In the case of damped spark discharge, K-4 for example, the erosion linearly increases as the hardness of the sample increases. The increase in the erosion magnitude is followed by the analogous increase of the integral intensity of Fe 271.4. In the case of oscillating spark discharge, for example K-6, it was noticed that the surface

erosion of the sample does not depend only on its hardness. Namely, in this case, the correlation between the surface erosion of the sample and the sample hardness is not linear, and at that, the greater the hardness the smaller the erosion, i.e. the smaller the intensity of Fe 271.4.

The so called volatility curves, i.e. the spectral line intensity values of Fe, C, Si, Mn, S and P as functions of sparking time, are determined using the investigated samples of temper cast as the supporting electrode for spectrometric analysis. Our investigations have shown that, for all considered elements except carbon, the volatility curves are identical and that they are independent of the sample hardness. Therefore only the intensity of Fe 271.4 as a function of sparking time, the so called volatility curve for iron, is shown in Fig. 2 for temper cast samples of different hardness. From the presented results it is evident that with samples T-1 and T-4 the stationary state, i.e. constant value of the considered line intensity after a certain sparking time period, can not be achieved as in case of samples T-2, T-3 and T-5. However, these data show that the investigated line intensities change the least under conditions achieved after approximately 40 s of sparking. Therefore in our spectrometric analysis we chose the first 40 s to be the pre-exposure time and the next 20 s of sparking time to be the exposition.

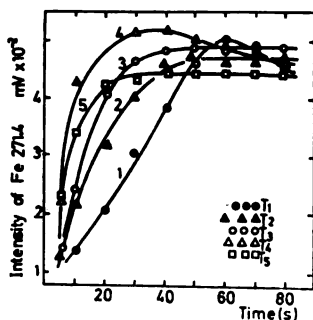


Fig. 2. Volatility curves of iron for temper cast samples of different hardness.

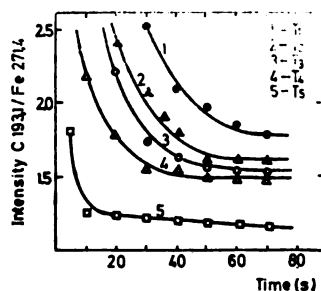


Fig. 3. Volatility curves for C/Fe for temper cast samples of different hardness.

The values of the line intensities of elements in the temper cast samples (notations T-1 and T-5), for sparking discharge K-4 (damped) and K-6 (oscillating) are listed in Tables II and III. The line intensity values for C, Si, Mn, S and P are given with reference to the value of Fe 271.4.

The results from Tables II and III show that, when temper cast T-5 is used, the ratios of the line intensities of the considered elements to that of iron are more uniform for spark discharge K-6. For that same case the standard deviation and the relative standard deviation are smaller. Further, the greatest deviations are for the carbon lines in samples of different hardness. This may be explained by the fact that the cast hardness depends on the cementite content (Fe_3C) in the sample and that the excitation of carbon atoms is smaller in such cases.

Having in mind the previously mentioned results we discussed the problem of the spectrometric analysis of carbon in temper cast considering the fact that it is not possible to use a single calibration curve for temper cast samples of different structure. Namely, for this purpose it would be necessary to make one

TABLE II. Values of the spectral line intensities of a few elements in the temper cast samples of the same chemical composition but of different hardnesses. Excitation of spectra with sparking discharge K-4.

Hardness, GN/m ²	Fe	C	Si	Mn	S	P
1.32	2190	1.90	0.52	0.59	0.72	0.19
1.89	2200	1.48	0.66	0.71	0.84	0.20
2.17	2240	1.41	0.68	0.70	0.80	0.20
3.31	2350	1.38	0.66	0.67	0.73	0.22
5.10	2390	1.15	0.65	0.59	0.71	0.19
Standard deviation	100	0.37	0.06	0.05	0.04	0.01
Relative standard deviation (%)	5	21	9	9	5.5	7.5

TABLE III. Values of the spectral line intensities of a few elements in the temper cast samples of the same chemical composition but of different hardnesses. Excitation of spectra with sparking discharge K-6.

Hardness, GN/m ²	Fe	C	Si	Mn	S	P
1.32	1770	1.68	0.41	0.48	0.55	0.17
1.89	1740	1.34	0.45	0.55	0.59	0.18
2.17	1740	1.23	0.46	0.51	0.53	0.17
3.31	1700	1.29	0.43	0.50	0.57	0.18
5.10	1150	0.97	0.39	0.36	0.39	0.17
Standard deviation	35	0.19	0.02	0.01	0.02	0.01
Relative standard deviation (%)	2	9	4.5	3	3.5	2.5

calibration curve for each interval of hardness of the material. However, the fact that when spark discharge K-4 is used, the line intensity ratios C 193.1/ Fe 271.4 are in correlation with the temper cast hardness of the analysed samples (Fig.

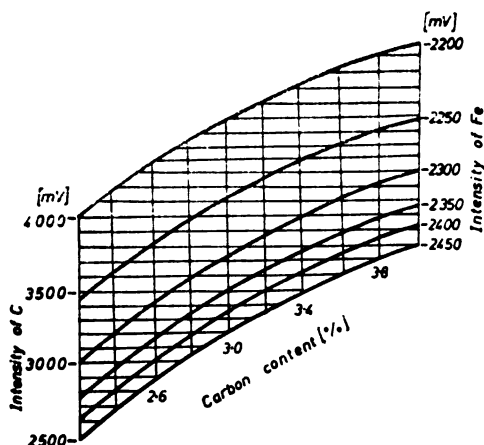


Fig. 4. Nomogram for determination of carbon in temper cast.

3), made it possible to construct a working nomogram (Fig. 4) for determining the amount of carbon in temper cast. Thus we avoid the use of a number of calibration curves for the spectrometric analysis of carbon in temper cast.

CONCLUSION

It was found that the difference in structure of the temper cast samples influences the reproducibility of the spectrometric results and the surface erosion of the samples under different spark discharge conditions. That is the reason for the Fe 271.4 line intensity difference in temper cast samples of same chemical composition but different hardness, or different spark discharge conditions. Similar results were obtained when line intensities of carbon were considered. It was found that in the case of K-4 spark discharge there exists a definite correlation between the hardness of the temper cast samples and the line intensity ratio C 193.1/ Fe 271.4. That made possible to form a nomogram for the spectrometric analysis of carbon in temper cast of different quality.

ИЗВОД

УТИЦАЈ СТРУКТУРЕ ТЕМПЕР-ЛИВА НА РЕЗУЛТАТЕ СПЕКТРОМЕТРИЈСКЕ АНАЛИЗЕ ОДЛИВАКА

БОШКО ПАВЛОВИЋ, БОЈАН ГОЛУБОВ и ЖИВОЈИН ЖИВАНОВ

*Технолошко-металуршки факултет у Београду, Фабрика алајних машина и ливнице „Пойисје”,
Ада и Природно-математички факултет у Новом Саду*

Неједнакост структуре узорака темперованог лива одражава се на резултате спектрометријске анализе и њихову репродуктивност. Екситација спектра је вршена различитим варничним колима. При варничењу тврдих узорака варницом осцилаторног типа констатовано је да структура темпер-лива мање утиче на промене интензитета спектралне линије гвожђа него ако се примене друге врсте варничних пражњења. Конструисан је радни номограм за спектрометријско одређивање угљеника у темпер-ливу различите структуре, односно тврдоће.

(Примљено 26. јуна 1981; ревидирано 19. децембра 1981)

REFERENCES

1. V. Schwarz, A. Milkovitz, *Spectrochim. Acta* **30 B**, 101 (1974)
2. M. Todorović, V. Vukanović, M. Rekalić, *VI Jugoslovensko savetovanje o opštoj i primenjenoj spektroskopiji*, Bled; Zbornik, Vol. 1, p. 31
3. V. G. Rezhchikov, N. K. Rudnevskii, S. H. Bulikov, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **26**, 579 (1977)
4. P. W. J. M. Boumans, „*Theory of Spectrochemical Excitation*“, Hilger and Watts, London 1966
5. B. Golubov, *M. Sc. Thesis*, University of Novi Sad, 1979.

ДИЛАТОМЕТРИЈСКО ПОНАШАЊЕ MARAGING ЧЕЛИКА

БИЉАНА М. АНЂЕЛИЋ, НАДА П. ВИДОЈЕВИЋ и НАДА М.
НОВОВИЋ-СИМОВИЋ

*Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд
(Примљено 16. октобра 1981)*

Анализа диференцијалних дилатометријских кривих, које су регистроване при загревању претходно закаљених дилатометријских епрувета брзином од $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ до различитих температура у опсегу од 500 до 900° , показује да се фазне промене при загревању испитиваног челика испољавају у виду три јасно раздвојене контракције: контракција I у температурном интервалу $508\text{—}583^{\circ}$, контракције II у интервалу $583\text{—}647^{\circ}$ и контракције III између 647 и 780° . После загревања до 700° и виших температура, на делу диференцијалних дилатометријских кривих који се односи на хлађење запажа се дилатација повезана са аустенитно-мартензитном трансформацијом. Сагласно условима равнотеже са порастом температуре загревања до 780° смањује се садржај никла у последње насталим подручјима аустенита, а повећава се количина аустенита који је способан да се при хлађењу трансформише у мартензит; ово се испољава у порасту одговарајуће M_s тачке при његовој трансформацији у току хлађења у мартензит и повећању запреминског ефекта ове трансформације. У случају виших температура загревања, међутим, M_s тачка прво опада, а затим се устаљује као последица изједначавања садржаја никла и кобалта у аустениту различитог степена легираности; дилатометријски ефекат мартензитне трансформације при томе и даље благо расте све до 822° , што значи да се тек при хлађењу са ове температуре постиже практично потпуна трансформација аустенита у мартензит. У вези са фазним променама које се одигравају у испитиваном челику при загревању, односно хлађењу, стоје и његове укупне запреминске промене.

Постојећи литературни подаци показују да се у свету интензивно ради на обезбеђивању што бољих употребних својстава челика високе чврстоће, познатих под именом maraging челици и то путем промене састава, услова термичке обраде и комбинацијом топлотног и механичког дејства. Истовремено су истраживања усмерена и на детаљна испитивања структурних и фазних промена које условљавају изузетно добре особине ових челика, а од чијег потпуног разумевања и зависи степен искоришћења њихових потенцијалних могућности у практичне сврхе. Дилатометријска метода је у том смислу нашла веома широку примену захваљујући израженим запреминским променама које прате различите трансформације у maraging челицима.

Истраживања обухваћена овим радом односе се на дилатометријско испитивање процеса старења и α - γ - α трансформације при континуираном загревању закаљеног maraging челика одабраног састава до различитих температура и хлађењу до собне температуре. Брзина загревања која је при томе коришћена требало је да обезбеди дифузиони механизам $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформације¹.

МАТЕРИЈАЛ, ТЕРМИЧКА ОБРАДА И ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

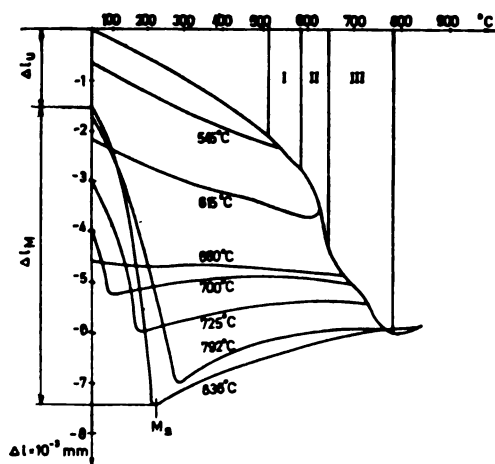
За испитивање је коришћен maraging челик Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа, следећег хемијског састава: * C-0,008%; Si-0,09%; Mn-0,02%; P-0,002%; S-0,009%; Al-0,10%; Mo-4,68%; Ni-17,77%; Co-7,28% и Ti-0,51%.

Дилатометријске спрувете ($\varnothing 3,4 \times 50$ mm) каљене су са $820^\circ\text{C}/30$ min на ваздуху, а потом су загреване у пећи Chevenard-овог дилатометра до различитих температура и опсегу од $500\text{--}900^\circ$ и хлађене до собне температуре; брзина загревања износила је $4^\circ\text{C}/\text{min}$, а брзина хлађења одговарала је брзини хлађења пећи дилатометра.

За снимање диференцијалних дилатометријских кривих коришћена је глава нормалне осетљивости са коефицијентом повећања температурне осе $k_1 = 150$ и коефицијентом повећања дужинских промена $k_2 = 300$.

ПОСТИГНУТИ РЕЗУЛТАТИ И ЊИХОВА ДИСКУСИЈА

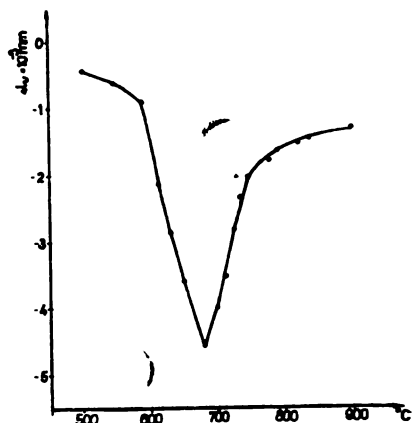
Анализа регистрованих дилатометријских кривих, од којих су одабране показане на слици 1, показује да се структурне, односно фазне промене при загревању испитиваног челика испољавају у виду три јасно раздвојене контракције: контракције I у температурном интервалу $508\text{--}583^\circ$, контракције



Слика 1 Figure

Диференцијалне дилатометријске криве континуираног загревања закаљеног maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа до различитих температура и хлађења до собне температуре

Differential dilatometric curves of the continuous heating up to various temperatures and cooling of the quenched maraging steel of Fe-Ni-Co-Mo-Ti type to room temperature



Слика 2 Figure

Укупне дужинске промене, Δl , закаљеног maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа после континуираног загревања до различитих температура и хлађења до собне температуре.

Total length changes, Δl , of the quenched maraging steel of Fe-Ni-Co-Mo-Ti type after the continuous heating up to various temperatures and cooling to room temperature

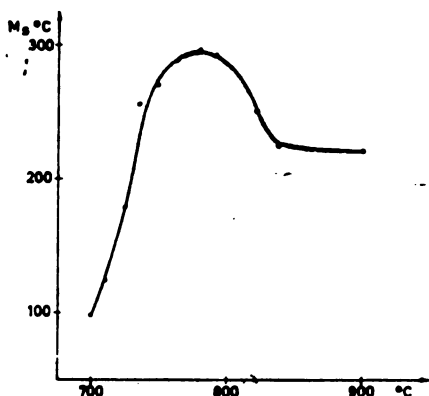
* Овај челик нам је ставио на располагање Војно-технички институт у Београду, на чему му се захваљујемо.

II у интервалу 583—647° и контракције III између 647 и 780°. Према литеатурним подацима контракција I повезује се са протицањем процеса старења у мартензиту, тј. са издвајањем финог талога интерметалних фаза, контракција II са појавом никлом сиромашне α -фазе и феромагнетне γ -фазе богате никлом, а контракција III са настајањем аустенита који је сиромашнији никлом и који је за разлику од претходно образованог парамагнетичан²⁻⁶. У вези са природом процеса који се одигравају у одређеном температурном интервалу стоје и одговарајуће дужинске промене; тако је интензитет контракције II ($1,66 \cdot 10^{-3}$ mm) много већи у поређењу са интензитетом контракције I ($0,80 \cdot 10^{-3}$ mm), а за 13,8% већи од контракције III ($1,43 \cdot 10^{-3}$ mm). Са слике 1 се даље запажа да се после загревања до 700° и виших температура на делу диференцијалних дилатометријских кривих који се односи на хлађење јавља дилатација Δl_M , а као последица аустенитно-мартензитне трансформације.

На бази података које пружају дилатометријске криве, регистроване при загревању закаљеног марагинг челика до различитих температура и хлађењу до собне температуре, може се констатовати следеће:

- Укупне дужинске промене Δl_c , које у зависности од температуре загревања илуструје сл. 2, исказују се у свим случајевима као контракција. При томе се у температурном подручју од 503 до 590°, због интензивирања процеса старења у мартензиту, измерена контракција благо повећава. Нагли пораст контракције при преласку на температуру загревања од 615° сведочи о појави аустенита у структури испитиваног челика, док је смањивање контракције које се запажа на температурама вишим од 680° последица дестабилизације аустенита, тј. његове све потпуније трансформације у току хлађења у мартензит. Уочено смањивање контракције дилатометријских епрувета после загревања до температура виших од 792°, упркос непромењеној дилатацији везаној за саму аустенитно-мартензитну трансформацију (као што ће се то касније видети), вероватно треба повезати са различитим степеном хомогености аустенита насталог на овим температурама, као и са разликама у финој структури аустенита, а што може да има утицаја на коефицијент његовог термичког скупљања пре започињања мартензитне трансформације.
- Зависност M_s тачке дестабилисаног аустенита од температуре загревања челика, приказана на сл. 3, показује уствари температурну зависност процеса настајања никлом сиромашнијег аустенита (обогаћеног кобалтом) који је способан да се при хлађењу трансформише у мартензит. Тако се са порастом температуре загревања од 700 на 780°, M_s тачка аустенитно-мартензитне трансформације подиже са 98 на 296°, а што говори о израженом смањењу садржаја никла и повећању садржаја кобалта у последње насталим подручјима аустенита у овом случају. Запажено снижавање M_s тачке при преласку на више температуре загревања, односно задржавање њене константне вредности почев од 838°, указују на прераспodelу атома никла (и кобалта) у аустениту различитог степена легираниости, која води постизању хомогеног састава.
- Обзиром на чињеницу да дилатометријски ефекат аустенитно-мартензитне трансформације, која се јавља при хлађењу испитиваног челика после загревања до 700° и виших температура, расте са порастом температуре загревања све до 822°, слика 4, може се закључити да тек на овој температури

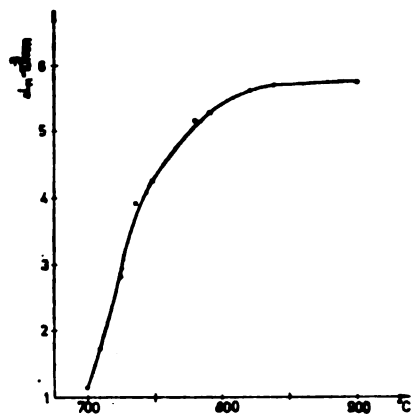
треба рачунати са дестабилизацијом целокупног аустенита, тј. са његовом практично потпуном трансформацијом у мартензит при хлађењу до собне температуре³.



Слика 3 Figure

Положај M_s температуре закаљеног maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа у зависности од максималне температуре континуираног загревања

The position of M_s -temperature of the quenched maraging steel of Fe-Ni-Co-Mo-Ti type in dependance on the continuous heating maximum temperature



Слика 4 Figure

Дужинске промене при аустенитно-мартензитној трансформацији, Δl , закаљеног maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа у зависности од максималне температуре континуираног загревања
Length changes during austenite-martensite transformation, Δl , of the quenched maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type in dependance on the continuous heating maximum temperature

Сумарно узето, постигнути резултати показују да је коришћена диференцијална дилатометријска метода омогућила добро дефинисање температурних интервала карактеристичних фазних промена које се одигравају у претходно закаљеном maraging челику током загревања малом брзином до различитих температура и хлађења до собне температуре. При томе је одређена зависност $\alpha \rightarrow \gamma$ трансформације од температуре загревања, а посебно температурна зависност појаве мање стабилног аустенита који је способан да се при хлађењу трансформише у мартензит. С тим у вези је утврђена и минимална температура аустенитизације која обезбеђује дестабилизацију целокупног аустенита, тј. његову потпуну трансформацију у мартензит при хлађењу до собне температуре, а што је од значаја за практичну термичку обраду испитиваног челика.

SUMMARY

DILATOMETRIC BEHAVIOUR OF MARAGING STEEL OF THE Fe-Ni-Co-Mo-Ti TYPE AT A SLOW HEATING RATE

BILJANA M. ANĐELIĆ, NADA P. VIDOJEVIĆ and NADA M. NOVOVIĆ-SIMOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

The analysis of differential dilatometric curves, recorded during the heating process of previously quenched dilatometric specimens at the rate of $4^{\circ}/\text{min}$ up to various temperatures in the range from 500 to 900°C , showed that the phase changes during heating of the steel were expressed in the form of three clearly distinguished contractions: contraction I in the temperature interval from 508 to 583° , contraction II in the interval from 583 to 647° and contraction III between 647° and 780° . After heating up to 700° and higher temperatures, at differential dilatometric curves of the cooling process, a dilatation connected with the austenite-martensite transformation can be observed. In accordance with the equilibrium conditions, the nickel content in the last formed areas of austenite decreases with the rise of the heating temperature up to 780° , while the amount of the austenite which can be transformed into martensite during the cooling process increases; this was expressed in the increase of the corresponding M_s -point during its transformation during cooling in martensite and an increase of the volume effect of this transformation. In the case of higher heating temperatures the M_s -point first decreases, and then stagnates as a consequence of the equalization of nickel and cobalt contents in the austenite of different alloying degrees; the dilatometric effect of the martensite transformation therefore shows further a small increase up to 822° , meaning that only during the cooling process from this temperature practically a complete transformation of austenite into martensite can be achieved. In connection with the phase changes taking place in the investigated steel during heating i. e. cooling, there are also its total volume changes.

(Received 16 October 1981)

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Беляков, *Металловед. и терм. обработка метал.* №. 8, 2 (1976)
2. A. Goldberg, D. O'Connor, *Nature* **213**, 170 (1967)
3. I. P. Thévenin, G. Cizeron, *Compt. Rend. Ser. C* **264**, 1360 (1967)
4. M. C. Servant, G. Cizeron, *Mem. Sci. Rev. Met.* **46**, 531 (1969)
5. B. Vialatte, B. Dubois, *J. Iron Steel Inst. London* **209**, 147 (1971)
6. В. М. Кардонский, *Физ. метал. и металловед.* **38**, 366 (1974).

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-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. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, A. LEKO, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV
S. RADOŠAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, D. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ
D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAÁL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, I. J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*М. Милосављевић, А. Ђелинео, В. Ђермановић и Ђ. Петровић: Микробиолошка трансформација стрептомицина. III. Изоловање и идентификација једног производа деградације стрептомицина	89
Н. Н. Јовановић, М. В. Станковић, Д. М. Јовановић и С. М. Јовановић: Испитивање каталитичког процеса добијања ацеталдехида из етанола	93
*М. Н. Говедарица: Механичке особине поликарбонатних фолија	99
*О. Нешковић, М. Вељковић, Д. Голобоганин, М. Милетић и К. Ф. Змбов: Енергије дисоцијације веза у молекулу CH_3CN из података масених спектра	105
*М. В. Власова, С. И. Горбачук, С. Н. Громико, Н. Г. Каказеј, В. М. Мељник, И. Н. Францевич и М. М. Ристич: Утицај високих притисака на специфичности консолидације дисперзног праха магнезијум-оксида	111
М. М. Стевановић: Одређивање термодинамичких карактеристика равнотеже кондензовано стање — пара алкалних метала	125
*Ј. Д. Арсов и Д. Славков: Оптички параметри електрополиране бакарне површине	133
*Б. Павловић, Б. Голубов и Ж. Живанов: Утицај структуре темпер-лива на резултате спектрометријске анализе одливача	141
Б. М. Анђелић, Н. П. Видојевић и Н. М. Нововић-Симовић: Дилатометријско понашање maraging челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа при малој брзини загревања	147

*На страном језику

CONTENTS

M. Milosavljević, A. Gelino, V. Đermanović and D. Petrović: Microbial transformation of streptomycin. III. Isolation and characterization of a degradation product of streptomycin	89
*N. N. Jovanović, M. V. Stanković, D. M. Jovanović and S. M. Jovanović: Investigation of the catalytic process of acetaldehyde formation from ethanol	93
**M. Govedarica: On mechanical properties of polycarbonate films. I.	99
O. Nešković, M. Veljković, D. Golobčanin, M. Miletić and K. F. Zmbov: Bond dissociation energies in the CH_3CN molecule from mass spectrometric electron impact studies	105
***M. V. Vlasova, S. I. Gorbachuk, S. N. Gromyko, N. G. Kakazei, M. V. Mel'nik, I. N. Frantsevich and M. M. Ristić: Influence of high pressures on the consolidation properties of disperse magnesium oxide powder	111
*M. M. Stevanović: Determination of thermodynamic characteristics of the vapour — condensed state equilibria of alkali metals	125
****Ij. D. Arsov and D. Slavkov: Optical parameters of the surface of electrolytically polished copper	133
B. Pavlović, B. Golubov and Ž. Živanov: Influence of the temper cast structure on the results of the emission spectrometric analysis of castings	141
*B. M. Anđelić, N. P. Vidojević and N. M. Novović-Simović: Dilatometric behaviour of maraging steel of the Fe-Ni-Co-Mo-Ti type at a slow heating rate	147

*In Serbo-Croatian, **In German, ***In Russian, ****In French

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Коначенића 5, Београд

GHDBAX 47 (5) 153—239 (1982)
YU-ISSN 0017—0941

Srpsko hemijsko društvo
DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 5 NO



БЕОГРАД
1982

PHYSICAL SCIENCE

NOV 12 1982

LIBRARY

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампана часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 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, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНО-
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Ј. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ,
М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

ПРЕГЛЕД - REVUE

КУЛОМЕТРИЈСКЕ НЕУТРАЛИЗАЦИОНЕ И РЕДОКС-ТИТРАЦИЈЕ У НЕВОДЕНИМ СРЕДИНАМА

ТИБОР Ј. ПАСТОР

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, б.бр.
550, 11001 Београд*

(Примљено 5. марта 1982)

1. Увод
2. Одређивање база
3. Одређивање киселина
4. Титрације оксидационих и редукционих супстанци
5. Перспектива развоја кулометријских метода у неводеним срединама

1. УВОД

Кулометријске титрационе методе заснивају се на Faraday-евим законима и први су их развили Szebellédy и Somogyi¹ 1938. године. Они су тада публиковали серију радова у којима су описали основне принципе методе и дали поступке за одређивање већег броја једињења у воденој средини. Након краћег застоја, који је затим настао у развоју кулометријских метода, оне су последњих тридесет година детаљно изучаване и широко примењиване јер показују низ преимућстава над класичним волуметријским и неким физикохемијским методама анализе.

Кулометријским методама, захваљујући електрохемијском добивању реагенса у испитиваним системима с високим процентом искоришћења струје, могу се анализирати раствори ниских концентрација и одредити мале количине супстанци с великом тачношћу и добром репродуктивношћу. При њиховој примени не постоји потреба за коришћењем стандардних раствора титрационих средстава и честим проверавањем њихових концентрација; изостаје ефекат разблаживања и осетнија промена састава раствора у току рада, услед чега су добивене титрационе криве репродуктивне и по облику и по величини; могу се користити и нестабилна титрациона средства, ако она брже реагују са анализираним супстанцама од растварача. То је од изузетног значаја, на пример, при редокс-титрацијама с јаким оксидационим и редукционим средствима у неводеним срединама. Осим тога као титрационо средство при кулометријским одређивањима у наведеним растворима могу се употребити и многа неорганска оксидациона и редукциона средства, која се при волуметријским одређивањима у воденој средини примењују као стандардне супстанце, а која се у неводеним растварачима слабо растварају.

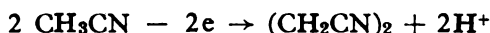
Применом погодних метода за детекцију завршне тачке, кулометријски поступци одређивања могу се лако аутоматизовати. То омогућава њихову примену и при анализи проточних система коришћењем једноставних и релативно јефтиних апаратура. Овим методама могу се одредити и физичкохемијски параметри.

Брзи развој кулометријских титрационих метода у неводеним срединама нису спречиле ни неке тешкоће при њиховом извођењу, као што су: велики отпори испитиваних система, што изискује коришћење високонапонских струјних извора чак и при слабој струји у генераторском колу; спорост успостављања потенцијала на стакленој и на неким другим електродама у многим органским растварачима; утицај електричног поља генераторских електрода на рад индикаторских електрода при потенциометријском одређивању завршне тачке.

Жеља нам је да у овом прегледу прикажемо развој и применљивост кулометријских титрационих метода у мешаним и неводеним растварачима, у којој су области истраживања значајан допринос дали и наши научни радници.

2. ОДРЕЂИВАЊЕ БАЗА

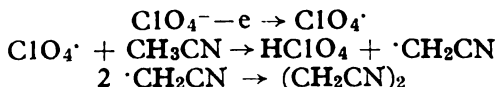
Неводени растварачи утичу не само на растворљивост супстанци и њихове киселинско-базне особине, већ осетно проширују и померају и области потенцијала у којима се могу вршити мерења. Отуда у тим срединама омогућено је испитивање електрохемијског понашања већег броја једињења него у води и разрада поступака за њихова кулометријска одређивања. Под погодним условима рада неки од неводених растварача анодно се оксидују ослобађајући водоникове јонове с 100%-ним искоришћењем струје, што је од значаја при титрацији база. Тако на пример електролизом раствора сребро-перхлората², или алкалних перхлората^{3,4} у ацетонитрилу на платинској електроди гради се перхлорна киселина. Vedel и Trémillon³ снимањем $I-E$ кривих су нашли да се поменути растварач у присуству натријум-перхлората оксидује на око 2,5 V уз настајање водоникових јонова и дидијана по реакцијама:



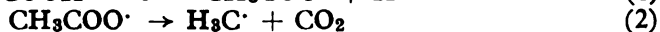
или



Billon⁴ је при додатку воде растворима алкалних перхлората у ацетонитрилу запазио померање потенцијала оксидације на аноди ка негативнијим вредностима. Он је предложио и следећу схему грађења перхлорне киселине у већ поменутом основном електролиту:



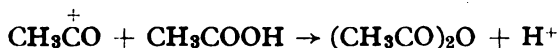
Слично томе и анодна оксидација безводне сирћетне киселине у присуству алкалних ацетата на платинској електроди је слободнорадикалска реакција⁵⁻⁷ и врши се с високим процентом искоришћења струје по следећем механизму:



Mather и Anson⁸ су проучавали електрохемијске реакције на платинским електродама у раствору натријум-перхлората у смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида хронопотенциометријском методом. При томе су нашли да се на катоди издваја гасовити водоник, а на негативнијим потенцијалима и елементарни натријум који се након искључивања струје раствара. Исто-времено се на аноди оксидују сирћетна киселина по једначинама (1—3) и анхидрид сирћетне киселине по схеми:

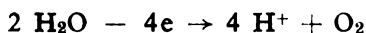


Настали ацетокси радикали брзо се распадају по једначинама (2 и 3), а ацетилијум јоновима реагују са сирћетном киселином ослобађајући водоникове јонове:

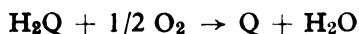


Наведене реакције указују на 100%-но искоришћење струје при добивању водоникових јона. Међутим, ацетилијум-јоновима реагују и са анхидридом сирћетне киселине дајући кондензационе производе слабо киселих особина, који се не могу титровати ацетатним јоновима. На основу тога аутори рада сматрају да се кулометријске титрације база у смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида не могу вршити, ако се развијање водоникових јона врши оксидацијом растварања на платинској аноди. Сем тога електрохемијска оксидација сирћетне киселине и њеног анхидрида врши се при високим вредностима потенцијала, што омогућава и директну реакцију многих титрованих супстанци на аноди генераторског кола.

У циљу превазилажења ових тешкоћа при кулометријској титрацији база у већ поменутих растварачима електрохемијско добивање водоникових јона врши се оксидацијом погодних електроактивних једињења. Тако је већ Streuli⁹, који је 1956. године први вршио кулометријско одређивање база у неводеној средини, водоникове јонове добивао оксидацијом воде на платинској аноди. При томе као основни електролит употребио је раствор литијум-перхлората ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) у ацетонитрилу ($0,05 \text{ mol/dm}^3$), који је садржавао 0,3% воде. Он је под тим условима добио добре резултате одређујући алифатичне аminer, док при титрацији ароматичних амина резултати су били нижи и до 10% од очекиваних, вероватно услед њихове оксидације кисеоником насталим електролизом воде:



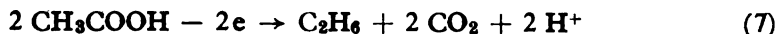
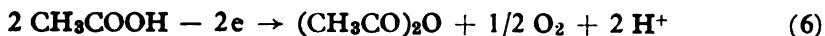
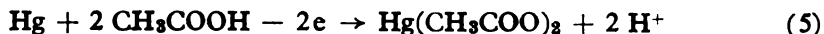
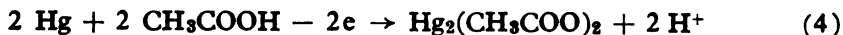
Ову тешкоћу превазишли су Hanselman и Streuli¹⁰ додатком хидрохинона (антиоксиданса) анолиту пре почетка титрација, који везује кисеоник на основу реакције:



Осим тога исти аутори наглашавају да се поменуто једињење може електрохемијски оксидовати на позитивно поларизованој платинској електроди дајући водоникове јонове у квантитативном приносу:



Нешто касније Mather и Anson¹¹ су испитивали услове за кулометријско одређивање база у раствору натријум-перхлората у смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида (1:6). При томе су нашли да се развијање водоникових јонова оксидацијом основног електролита на платинској аноди врши с 95%-ним искоришћењем струје. Они су, међутим, добре резултате добили при титрацији малих количина натријум-ацетата и калијум-бифталата применом живине аноде, а настајање водоникових јонова објашњавају следећим реакцијама:



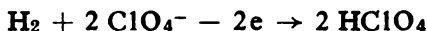
По њиховом мишљењу реакција (4) је приоритетна, али наглашавају да се и при осталим реакцијама (5—7) стварају водоникови јонов у квантитативном приносу. Нешто касније Durand и Trémillon¹³ детаљно су испитали понашање и реакције живине електроде у сирћетној киселини и у анхидриду сирћетне киселине.

Mather и Anson¹¹ указали су и на могућности добивања водоникових јонова у поменутој смеси растварача оксидацијом погодних органских једињења на платинској аноди, али су вршили само прелиминарна испитивања са хидрохиноном.

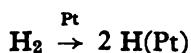
У овој области истраживања значајан допринос су дали Вајганд и сарадници одређујући потенцијале оксидације живе и анодних деполаризатора снимањем $I - E$ кривих платинске аноде у растворима погодних састава^{16, 23, 27, 39}, и разрадом нових поступака за кулометријска одређивања база^{14, 15, 17, 19, 38, 39}. При томе они су нашли¹⁶ да се хидрохинон оксидује на око 1 V негативнијем потенцијалу од ацетатних јонова у раствору натријум-перхлората (0,1 mol/dm³) у смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида, а приближно на 1,5 V негативнијем потенцијалу од потенцијала разлагања ацетонитрила. Таквим електрохемијским понашањем поменутог једињења може се и објаснити његова примена за анодно добивање водоникових јонова при кулометријским титрацијама база у следећим растварачима: сирћетној киселини¹⁸, смеси сирћетне киселине и анхидрида сирћетне киселине^{16, 17, 19—39, 43}, смеси пропионске киселине и њеног анхидрида^{21, 22, 38}, ацетонитрилу^{16, 23, 28, 39} и диметилсулфоксиду⁴⁵. Могућност генерисања водоникових јонова електрооксидацијом пирогалола доказана је титрацијом натријум-ацетата у сирћетној киселини²⁷. Осим тога и друга органска једињења (аскорбинска киселина, нафтоли, тиоли, итд.) оксидују се на платинској аноди ослобађајући водоникове јонове с високим процентом искоришћења струје. Она су, такође, с успехом примењивана за добивање водоникових јонова при титрацији база у неводеним растварачима³⁹.

Растварањем живине аноде задовољавајући резултати су добивени у смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида^{11, 12, 14, 15, 17, 21, 38, 39}, као и у ацетону³⁹. Анодном оксидацијом воде омогућена је кулометријска титрација база у ацетонитрилу^{9, 10, 41}, ацетону^{41, 42}, етиленгликолу, пропиленгликолу, као и у њиховој смеси са *i*-пропанолом⁴⁶.

Посебно је интересно истаћи грађење водоникових јонова у квантитативном приносу електрохемијском оксидацијом водоника, јер се при томе састав раствора у току титрација мало мења. На ту могућност први су указали Vedel и Trémillon³ припремајући стандардан раствор перхлорне киселине у анхидрованом ацетонитрилу у присуству перхлората на основу реакције:

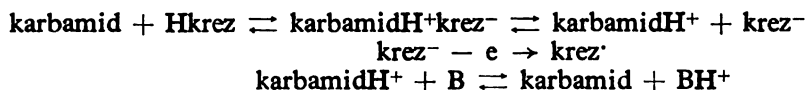


Bos и сарадници⁴⁵ кулометријску титрацију база у диметилсулфоксиду врше протонима добивеним електрооксидацијом водоника на платинираној платинској електроди. Они су у циљу постизања добрих резултата гасовити водоник уводили у испитивани раствор 10 минута пре почетка титрације. Вероватни механизам постајања водоникових јонова на електроди по њима може се приказати следећим једначинама:



Михајловић³⁹ као генераторску аноду употребљава метални паладијум претходно засићен водоником. Применом ове електроде одличне резултате је добио при титрацији база у ацетинитрилу, анхидриду сирћетне киселине, смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида, као и у кетонима.

Генерисање водоникових јонова 100%-ним искоришћењем струје може се постићи и директном оксидацијом малог броја растварача (алкохола⁴⁰ и *m*-крезола⁴⁴) на аноди. Тако у присуству карбамида у основном електролиту припремљеним у *m*-крезолу (Hkrez) врше се следеће реакције при кулометријској титрацији база (B)⁴⁴:



Захваљујући малој супертензији водоника на платини разрађена је и кулометријска ретитрациона метода за одређивање база на основу директне реакције водоникових јонова на платинској катоди, који потичу од додатог вишка стандардног раствора перхлорне киселине анализираном раствору^{14,17}. Ова метода, међутим, није од већег значаја, јер се њеном применом губи једна од основних предности кулометријских метода — изостављање припремање стандардних раствора.

Описана испитивања вршена су у присуству алкалних перхлората, или тетраалкиламонијум-перхлората, као проводних соли, које омогућавају поларизацију аноде до релативно високих вредности потенцијала, тј. до потенцијала разлагања растварача.

Захваљујући анодном добивању водоникових јонова с високим процентом искоришћења струје, осетљивост и тачност кулометријских одређивања база у неводним растварачима зависи од осетљивости метода за детекцију завршне тачке. У ту сврху аутори првих радова у овој области користили су класичну потенциометријску методу применом стаклене електроде⁹⁻¹². Она је, међутим, касније у релативно малом броју радова примењивана^{15,21,38-42,44-46} због електричног дејства генераторског кола на њено

функционисање, односно због неопходности дисконтинуалног добивања реагенса, у малим количинама, у непосредној близини завршне тачке. Услови рада нису осетније побољшани ни употребом волфрамове индикаторске електроде³⁴. Тиме се и може објаснити велика ангажованост многих аутора на изналажењу могућности примена познатих и на разради нових метода за детекцију завршне тачке при кулометријској титрацији база у неводеним растварачима. Ова истраживања су показала да се поменуте тешкоће могу превазићи детекцијом завршне тачке фотометријским методама применом индикатора метилвиолета, кристалвиолета, малахитнозеленог, еозина итд.^{14, 16-18, 21, 23, 26-28, 29, 36, 38, 39, 43}; биамперометријском методом користећи хинхидронове електроде^{17, 19, 20, 37}, антимонове електроде^{17, 30}, бизмутове електроде²⁶, калајне електроде²⁹ и волфрамове електроде³⁴; бипотенциометријском методом применом хинхидронових електрода^{30, 32, 33, 35}; катали-термометријском методом^{15, 21, 22, 24, 25, 26, 29, 33, 36, 38}, као и диференцијалном и деривативном каталитичко-термометријском методом^{24, 38}.

Кулометријском титрацијом у неводеној средини могу се одредити и компоненте смеса примарних и терцијарних, односно секундарних и терцијарних амина^{23, 27}. При томе укупна количина база одређена је у сирћетној киселини, а количина терцијарног амина у смеси сирћетне киселине и њеног анхидрида након ацетиловања примарних, односно секундарних амина, детектујући завршну тачку диференцијалном фотометријском методом. У растварачима с диференцирајућим дејством на јачину база добри резултати се могу добити при титрацији смеса јаких и слабих база. Тако су на пример Вајганд и сарадници^{23, 28} компоненте бинарних смеса алифатичних и ароматичних амина одредили у ацетонитрилу вршећи две титрације. У првој проби, детектујући завршну тачку фотометријском методом применом еозина, нашли су количину алифатичног амина, а у другој проби, одређујући завршну тачку помоћу кристалвиолета, укупну количину база. Интересантно је, такође, истаћи да се кулометријском титрацијом у анхидриду сирћетне киселине могу одредити компоненте смеса јаких и слабих терцијарних амина у истој проби детектујући завршне тачке бипотенциометријском^{32, 33, 35}, или биамперометријском³⁷ методом помоћу хинхидронових електрода.

Применом $H_2(Pd)$ генераторске електроде, тј. оксидацијом водоника на паладијумовој електроди дата је нова могућност и за одређивање јачине база у наведеним растварачима³⁹. При томе титрације су вршене тачно до постизања полунутрализационих потенцијала испитиване и референтне базе, а непозната pK -вредност израчуната је по једначини:

$$pK_x = pK_{st} + \frac{PNP_{st} - PNP_x}{0,059}$$

у којој је:

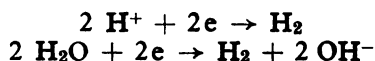
- PNP_{st} — полунутрализациони потенцијал стандардне базе
 PNP_x — полунутрализациони потенцијал испитиване базе у употребљеном растварачу

3. ОДРЕЂИВАЊЕ КИСЕЛИНА

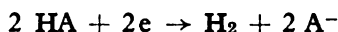
У току досадашњих излагања смо видели да се редукција водоникових јонова у неводеној средини врши с високим процентом искоришћења струје

на платинској електроди^{14,17,34,37}. Осим тога испитивања су указала и на могућности катодног добивања база у квантитативном износу у мешаним и неводеним растварачима. Тиме су испуњени основни услови за разраду кулометријских титрационих метода и за одређивање киселина у њима.

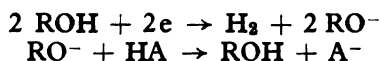
Прве покушаје у том правцу учинили су још 1951. године Carson и Ко⁴⁷. Они су кулометријске титрације киселина вршили у смеси *i*-пропанола и воде (7:3) на основу следећих катодних процеса:



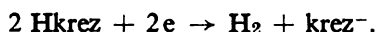
Нешто касније Rosset и Trémillon⁴⁸ снимањем *I* — *E* кривих у смеси ацетона и воде (8,5:1,5) су указали на могућност следеће реакције киселина (НА) на катоди:



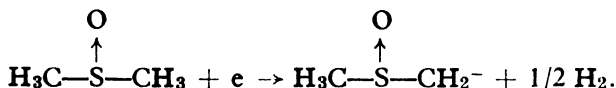
Нађено је, такође, да се неки неводени растварачи погодни за титрацију киселина редукцију на катоди градећи базу с високим приносом. Тако на пример, при реакцији алкохола на негативно поларизованој платинској електроди генераторског кола развија се водоник, а настали лиат-јонови неутрализују присутне киселине^{50,56,65}:



Тиме се може и објаснити релативно широка примена ових растварача^{50, 55,66}, или њихових смеша^{53,56,62,64,65} при кулометријској титрацији киселина. Чешће се, међутим, алкохоли мешају са кетонима^{21,22,50,54,61-65}, диметил-формаидом^{59,62-65}, бензеном^{53,61,67}, или са другим растварачима^{50,61}. Електрохемијском редукцијом *m*-крезола у присуству тетраетиламонијум-перхлората (TEAP) (0,1 mol/dm³)⁴⁴, такође се граде лиат-јонови растварача у квантитативном приносу, по реакцији:



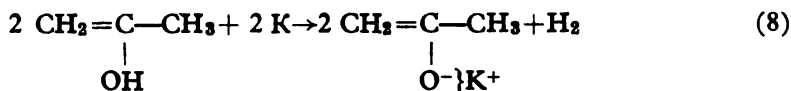
Ово омогућава и одређивање слабих киселина у овом растварачу (*pK_a* у *m*-крезолу = 13). Висок проценат искоришћења струје постиже се и при електролизи диметилсулфоксида у присуству погодне проводне соли (0,2 mol TEAP/dm³), али само при употреби негативно поларизовану платинирану платинску электроду. Издвајање водоника на њој у поменутом растварачу Vos и сарадници⁴⁵ објашњавају следећом реакцијом:



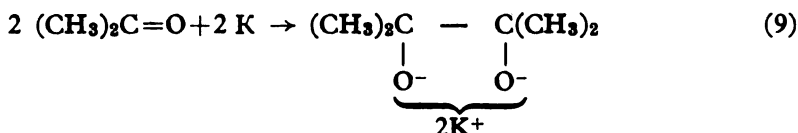
Генерисање базе на сјајној платинској електроди у истом растварачу и под истим условима није квантитативно, али се већ по додатку 0,1 mol/dm³ *m*-крезола основном електролиту постиже 100%-но искоришћење струје.

Услови за катодно добивање база у електрохемијски инактивним растварачима могу се обезбедити употребом основног електролита погодног састава. Тако на пример, при кулометријској титрацији киселина у раствору тетрабутиламонијум-бромида у ацетону⁴⁹ и у тетрахидрофурану⁵⁸ добри ре-

зултати су добивени само у присуству 0,2—1% воде. Електролизом раствора калијум-јодида у ацетону^{51,52} издваја се калијум, који реагује с енолним обликом растварача:

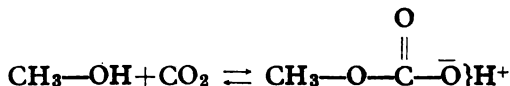


или редукује растварач градећи базни калијум-пинаколат:

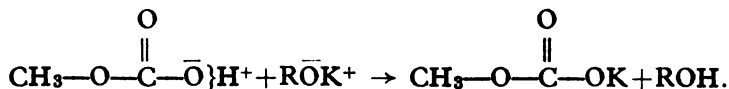


Природа употребљене проводне соли утиче на врсту производа који настају у току електролизе и у другим растварачима. То су доказали и Cooksey и сарадници⁵⁶ испитивањима у *i*-пропанолу.

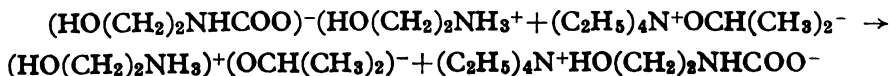
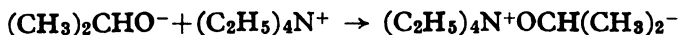
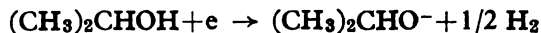
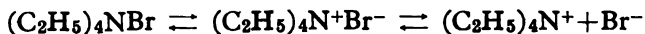
Кулометријске титрације киселина у неводним растварачима, осим теоријских разматрања, нашли су и широку примену. Тако је White^{51,52} испитивао услове за одређивање угљеника у разним супстанцама и материјалима титрујући угљен-диоксид који је настао њиховим сагоревањем. При томе је нашао да употребљени основни електролит, осим калијум-јодида, треба да садржи и малу количину метанола, јер угљен-диоксид са њим гради метилкарбонатне јонове:



који затим реагују са калијумовим јоновима из база, насталих по једначинама (8 и 9), дајући нерастворни калијум-метилкарбонат:



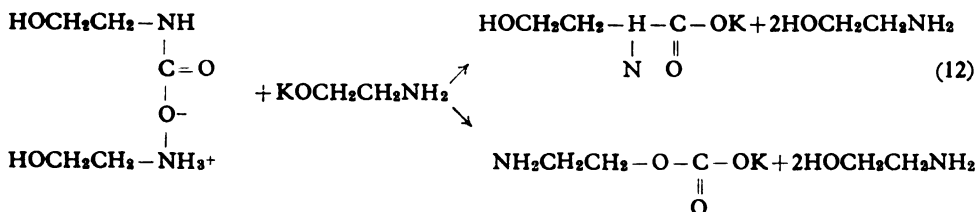
Мале количине угљеника у челику могу се одредити титрацијом ослобођеног угљен-диоксида у *i*-пропанолу⁵⁸, или у диметилформамиду^{57,59}. При томе се, у циљу поспешивања апсорпције угљен-диоксида, основном електролиту додају мале количине (3%) етаноламина. Вероватне реакције на којима се заснивају ова одређивања при коришћењу раствора тетраетил-амонијум-бромида као основни електролит, Metters и сарадници⁵⁵ приказују следећим једначинама:



Као што се види (реакција 10) угљен-диоксид прво реагује са етаноламином. Затим се *i*-пропанол редукује на катоди са 100%-ним искоришћењем струје градећи *i*-пропоксидне јонове, који неутрализују претходно добивену киселину. У раствору калијум-јодида у диметилформамиду етаноламин има улогу не само да везује угљен-диоксид, већ реагује и са издвојеним калијумом на катоди, градећи базу⁵⁷:



То је потврђено и тиме што се у одсуству етаноламина искоришћење струје са 100% смањује на 64%. Неутрализационе процесе између насталих производа у раствору (једначине 10 и 11) Boniface и Jenkins⁵⁷ приказују следећим једначинама:



Они претпостављају да је реакција (12) вероватнија.

Електрохемијском редукцијом водоникових јонова који настају при реакцији алуминијума с 8-хидроксихинолином, може се одредити количина алуминијума у испитиваном раствору⁶⁰.

Завршна тачка при кулометријској титрацији киселина одређује се електрохемијским, фотометријским и катали-термометријским методама. Многи аутори при дисконтинуалном генерисању реагенса у ту сврху користили су класичну потенциометријску методу применом стаклене^{38,44,45,47,49,50,53,54,56,58,60-65,67} и антимонове³⁸ индикаторске електроде. У присуству халогенидних јона у анализираном раствору као упоредна електрода може се користити и сребрна анода генераторског кола⁵³.

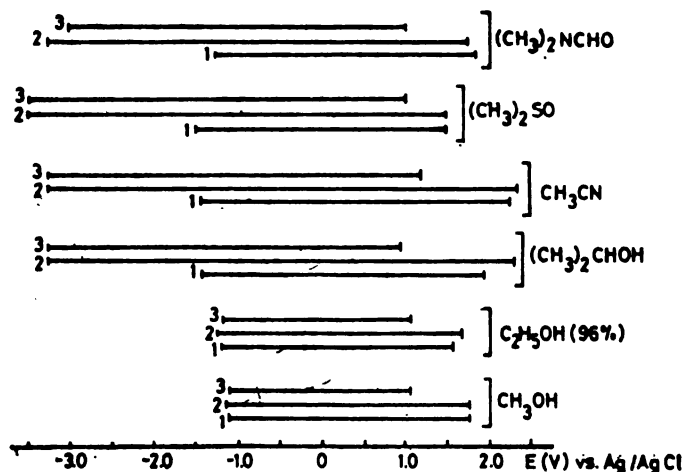
Континуалне кулометријске титрације киселина могу се вршити детекцијом завршне тачке: 1) биамперометријском методом помоћу хинхидронових³⁷, волфрамових³⁴, водоникових⁴⁸ и бизмутових⁶¹⁻⁶⁵ електрода; 2) бипотенциометријском методом помоћу водоникових електрода⁴⁸; фотометријском методом применом индикатора малахитнозеленог³⁷, судана III³⁷ тимолплавог^{38,51,52}, бромтимолплавог⁵³, 2,6-динитродифениламина⁵⁴, тимолфталеина⁵⁵⁻⁵⁷ и фенолфталеина⁵⁶, и 4) катали-термометријском методом³⁸, која је разређена на бази екзотермне реакције грађења диацетоналкохола и ендотермне дехидратационе реакције истог једињења, које процесе катализују базе. Последњом методом добре резултате су добили Vajgand, Gaál и њихови сарадници при титрацији киселина у ацетону и у смеси ацетона и диацетоналкохола^{21,22,38}.

Кулометријске титрације дипротичних киселина, као и одређивање компонената бинарних смеша монопротичних киселина разних јачина могу

се вршити у погодним растварачима детектујући завршне тачке класичном потенциометријском^{44,54}, бипотенциометријском⁴⁸ и биамперометријском методом^{48,61-65}. Детаљна испитивања у овој области вршили су Јовановић и Вучуровић⁶¹⁻⁶⁵ применом бизмутових електрода за детекцију завршне тачке биамперометријском методом.

4. ТИТРАЦИЈЕ ОКСИДАЦИОНИХ И РЕДУКЦИОНИХ СУПСТАНЦИ

При разради редокс-титрационих метода у неводеној средини најважнији је задатак избор погодног растварача. У том циљу су и одређене области радних потенцијала растварача у присуству проводних соли (сл. 1)¹²⁸. Употребљени растварачи треба: 1) да имају погодне физичкохемијске особине



Слика 1. Области радних потенцијала платинске електроде у неводеним растварачима у присуству литијум-нитрата (1), литијум-перхлората (2) и литијум-хлорида (3). Концентрација проводних соли у растворима је $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (лит. 128).

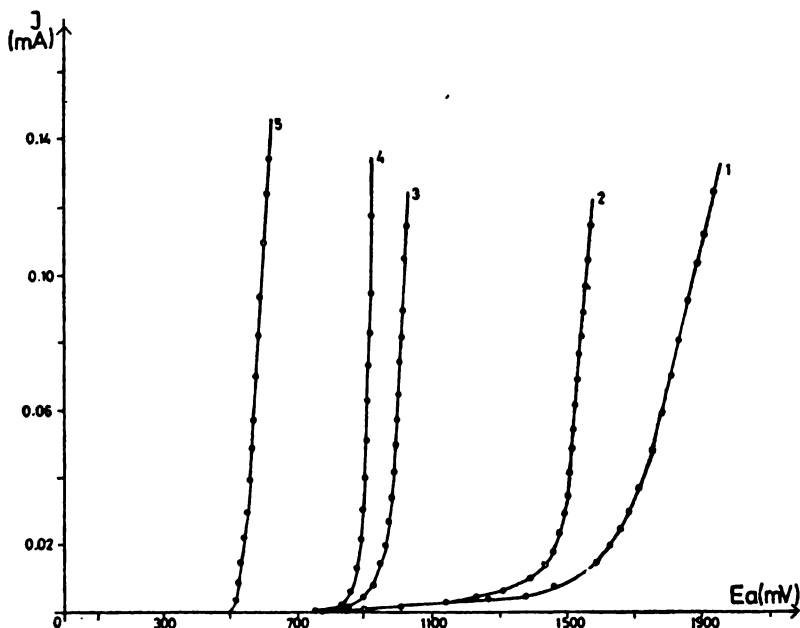
(тачку топљења, тачку кључања, вискозност итд.), 2) да су отпорни на дејство јаких оксидационих и редукционих средстава, 3) да је растворљивост органских и неорганских једињења у њима довољно велика и 4) да су реакције у њима тренутне, односно довољно брзе.

Разумљиво је да су горе наведени услови само ретко испуњени, због чега је и број волуметријских одређивања на бази редокс-реакција занемарљиво мали у односу на распрострањеност киселинско-базних титрација у мешаним и неводеним растварачима. Томе су у значајној мери допринеле и тешкоће при одређивању киселости неводених раствора, непознавање, односно непоузданост нађених вредности константи стабилности награвених комплексних једињења јонана и недовољно познавање енергије солватације јонана у свим растварачима, које величине утичу на стабилност појединих јонских врста и на потенцијале редокс-парова. Тако је на пример нађено да је бакар(II) јаче оксидационо средство у диметилформамиду него у во-

деној средини захваљујући грађењу комплекса бакар(I)-јона са раствара-чем¹²¹. Такође, само променом вредности редокс-потенцијала система $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ и $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ под утицајем растварача, што је и потврђено одређивањем тих величина, може се објаснити могућност титрације гвожђа(II) са баком(II) у диметилформамиду.

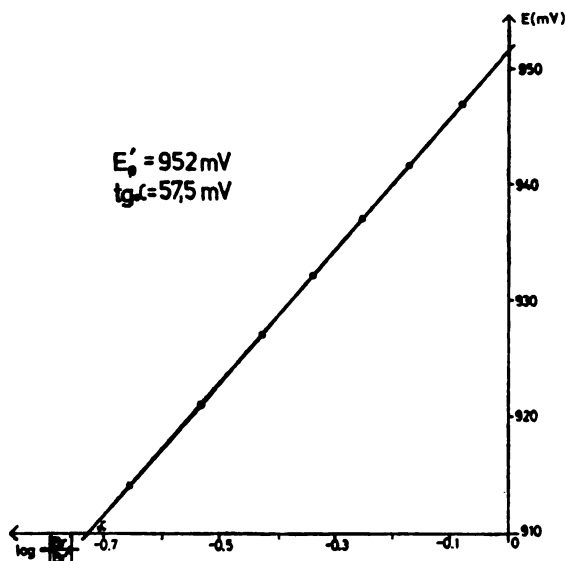
Услови за одређивање оксидационих и редукционих супстанци у мешаним и неводним растварачима побољшани су разрадом кулометријских титрационих метода. Истраживања у овој области започета су још 1947. године, када је указана на могућност одређивања тиодигликола бромом у смеси сирћетне киселине и воде⁷⁹. Поменути реагенс, који се добија анодном оксидацијом бромидних јона у присуству бромоводоничне киселине^{76,77}, алкалних бромидна⁷⁹⁻⁹⁶, или тетраалкиламонијум-бромидна^{88,91} у употребљеним основним електролитима, нашао је затим широку примену. Бром брзо и квантитативно оксидује тио-једињења⁷⁹, органометална једињења⁸⁶, аminer^{83,88}, двохидроксилне феноле⁹⁴, хидразине^{82,95}, хидразиде киселина^{84,95} и неорганске јонове⁹⁶, адира се на двогубу везу^{76,77,80,81,85,91}, служи за бромовање већег броја једињења^{89,90,92,93}, а реагује и са >Si-H групом⁸⁷. У неким случајевима са овим реагенсом добри резултати се добијају само у присуству соли двовалентне живе^{81,84,85}, или пиридина^{89,90,92} као катализатора.

Иако су електрохемијске оксидације халогенидних јона у неводним растварачима већ раније изучаване⁶⁸⁻⁷⁵, услови за анодно добивање брома у глацијалној сирћетној киселини са високим процентом искоришћења струје и могућности разраде кулометријских титрационих метода за одређивање



Слика 2. $I - E$ криве платинске аноде у раствору калијум-ацетата концентрације $0,9 \text{ mol/dm}^3$: (1) у раствору олово(II)-ацетата ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) (2), у засићеном раствору манган(II)-ацетата (3) и калијум-бромидна (4), као и у раствору хидрохинона ($0,01 \text{ mol/dm}^3$) (5), који су припремљени у калијум-ацетатном основном електролиту.

редукционих супстанци су тек недавно испитани⁸⁴⁻⁸⁶. При томе је снимањем $I - E$ кривих показано да се бромидни јоновима на платинској електроди оксидују на потенцијалима од 0,8—0,9 V, а ацетатни јоновима основног електролита тек на око 2 V (сл. 2). Формални редокс-потенцијал система бром/бромид у раствору калијумацетата ($0,9 \text{ mol/dm}^3$) у сирћетној киселини одређен је применом Nernst-ове једначине (сл. 3) и износи 950 mV ⁸⁴.



Слика 3. Зависност редокс-потенцијала система бром/бромид од логаритма односа концентрације компонената поменутог редокс-пара у раствору калијумацетата ($0,9 \text{ mol/dm}^3$) у сирћетној киселини.

Као растварач при титрацији бромом најчешће се користи смеша сирћетне киселине и воде^{76,77,79,83,87,88-90,92,93}, сирћетне киселине и алкохола^{81,82}, као и тернерна смеша поменутих растварача^{80,84,85}. Осим у већ наведеним растварачима, одређивања бромом су вршена у 85%-ном метанолу⁸⁴, хлороформу⁸⁸, смеси метанола или етанола са бензеном⁸⁶ и у пропиленкарбонату, односно у смеси пропиленкарбоната и хлороформа⁹¹. Радна област потенцијала у пропилен-карбонату у присуству тетраетиламонијум-перхлората протеже се од 1,7 до $-1,9 \text{ V}$.

Кулометријска одређивања анодно добивеним хлором вршена су у смеси сирћетне киселине и воде^{76,77,82,87} и хлороформа са етанолом (2:1) у присуству жива(II)-хлорида као катализатора⁷⁸, као и у раствору калијумацетата у глацијалној сирћетној киселини ($0,9 \text{ mol/dm}^3$) који је засићен натријум-хлоридом⁹⁹. Овај реагенс спада у групу јаких оксидационих средстава и углавном се користи за одређивање незасићених једињења, код којих се адирала на двогубу везу⁷⁶⁻⁷⁸. Од редукционих супстанци електрохемијски добивеним хлором могу се одредити само оне које се брже оксидују од растварача.

Тако, добри резултати су добивени при титрацији Si-H групе⁸⁷, хидразина⁸², као и арсена(III) и антимона(III)⁹⁹. У последњем раду је показано да у циљу успешних одређивања неопходно је електроде претходно активирати у растворима погодних састава.

Čuta и сарадници^{76,77} су запазили да је адиција јода на двогубу везу у 80 — 90%-ној сирћетној киселини спора и да се у тим растворима директна кулометријска одређивања незасићених једињења не могу вршити. Анодно добивеним јодом добри резултати су добивени у алифатичним алкохолима, ацетонитрилу и у смеси алкохола са бензеном при титрацији органокалајних једињења⁸⁶, калаја(II), арсена(III) и антимоно(III)⁹⁷, као и при одређивању живе и сребра тиоанилидом, при чему се издвојени талог након цеђења раствара у етанолу, а тиоанилид се титрује јодом⁹⁸.

Електрохемијски добивени јод, као кулометријски реагенс, најчешће се користи при одређивању воде по модификованој Karl Fischer-овој методи, коју су 1959. године разрадили Meyer и Boyd¹⁰⁰. Она је касније прилагођена и за решавање специјалних задатака и нашла је широку примену у аналитичкој пракси¹⁰¹⁻¹⁰⁹ због своје једноставности, велике уштеде у реагенсу и поузданости чак и при титрацији врло мале количине воде.

Због мале растворљивости већине неорганиких једињења у неводеним растварачима добивање кулометријских реагенаса променом оксидационих стања јонана на електродама започето је тек недавно. Прве покушаје у том правцу учинили су Агасјан и Сираканјан^{110,112} генеришући олово(IV) у раствору калијум-ацетата ($0,6 \text{ mol/dm}^3$) и олово(II)-ацетата ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) у сирћетној киселини, као и у присуству анхидрида сирћетне киселине у количинама до 10%, на никленој аноди превученој олово-диоксидом. Процент искоришћења струје при томе одредили су кулометријском титрацијом хидрохинона¹¹⁰. Добивеним реагенсом они су успешно титровали хидрохинон у присуству пирокатехина и резорцина¹¹³, као и тио-једињења^{111,113}.

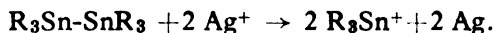
Пастор и сарадници¹¹⁴ су нашли да је искоришћење струје при оксидацији олова(II) на аноди припремљеном таложењем олово-диоксида на платини привидно већи од 100% услед растварања електродног материјала у сирћетној киселини. Због тога су снимањем $I - E$ кривих платинске електроде у раствору калијум-ацетата, у присуству олово(II)-ацетата и манган(II)-ацетата (сл. 2) испитали могућности генерисања олова и мангана вишевалентног стања. Количину насталих оксидационих производа одредили су титрацијом раствора у анодном делу суда хидрохиноном после пропуштања одређене количине струје, или кулометријском титрацијом истог једињења. Висок процент искоришћења струје при добивању реагенаса потврдили су и успешном кулометријском титрацијом хидразина и хидразида киселина¹¹⁵, као и тио-једињења¹¹⁶. У овим радовима испитан је утицај воде и анхидрида сирћетне киселине на квантитативно грађење реагенаса. Нађено је да се на платинској аноди олово(II) оксидује до олова(IV), а манган(II) до мангана(III). Одређени су и формални редокс-потенцијали система Pb(IV)/Pb(II) ($E_0' = 1120 - 1130 \text{ mV}$) и Mn(III)/Mn(II) ($E_0' = 930 \text{ mV}$) у раствору калијум-ацетата концентрације $0,9 \text{ mol/dm}^3$. Они су слична испитивања вршили и у пропионској киселини¹¹⁷.

У литератури нађени су подаци и о могућности анодног добивања бакра(II) с високим процентом искоришћења струје у растворима CuBF_4 ¹¹⁸ и CuClO_4 ¹²⁷ у ацетонитрилу. Награђеним реагенсом вршене су кулометријске титрације ферицена, алкилсупституисаних ферицена^{118,127}, хидрохинона и тиола¹²⁷.

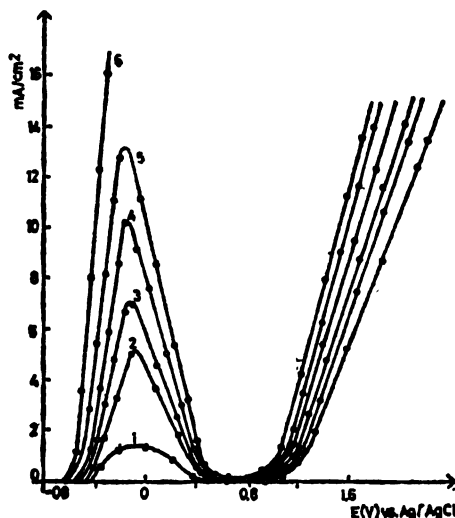
Последњих десет година све ширу примену имају електрохемијски активне металне електроде, тј. електроде које се анодно растварају¹²⁴. Оне

омогућавају добивање нових кулометријских реагенса, и рад без присуства соли у анолиту које су неопходне при добивању реагенса на инертним електродама. Ово је од великог значаја, јер смањење количине тих соли и других једињења у раствору може да утиче на померање равнотеже у правцу грађења жељених производа између анализиране супстанце и титрационог средства.

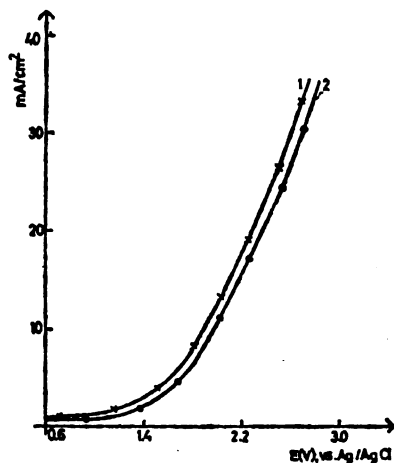
Активну металну электроду у неводеној средини први је користио Tagliavini⁸⁶ при кулометријском одређивању органометалних једињења калаја Ag^+ -јоновима у смеси етанола и бензена (4:1), генеришући реагенс растварањем сребрне аноде у присуству литијум-перхлората. Титрације је вршио на основу реакције:



Детаљнија испитивања у овој области вршили су Костромин и сарадници¹¹⁹⁻¹²⁶. Они су снимањем $I - E$ кривих одредили области потенцијала растварања електрода од хрома, бакра, ванадијума и олова високих чистоћа (>99,97%), и одредили врсте награђених јона у основним електролитима различитих састава припремљених у неводеним растварачима. Тако су при раду са хромним електродама нашли да се оне у растворима хлороводоничне киселине у диметилформамиду и ацетонитрилу показују две области потенцијала активног растварања (сл. 4), при чему се у првој граде Cr^{2+} , а у другој



Слика 4. $I - E$ криве хромне аноде у растворима хлороводоничне киселине у диметилформамиду следећих концентрација, mol/dm^3 : 0,1 (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); 4,0 (5) и 4,5 (6) (лит. 120).



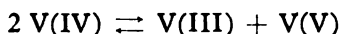
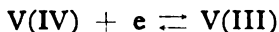
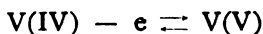
Слика 5. $E - I$ крива (1) и $I - E$ крива (2) хромне аноде у раствору смесе натријум-перхлората ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) и фосфорне киселине ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) у диметилформамиду (лит. 119).

Cr^{6+} јоновима¹²⁰. Исте електроде у присуству других минералних киселина и натријумперхлората у поменутих растварачима и у пиридину граде само Cr^{6+} јонове (сл. 5)^{119,120}.

Слично се понашају и бакарне електроде у диметилформамиду¹²¹. Оне у присуству натријум-перхлората, литијум-нитрата и тетрабутиламонијум-

перхлората показују две активне области потенцијала, у којима се оксидују до Cu^+ , односно до Cu^{2+} јонова, а у растворима литијум-хлорида и тетрабутиламонијум-халогенида само једну активну област потенцијала растварања градећи Cu^+ јонове.

У зависности од састава основног електролита ванадијумове електроде се у ацетонитрилу, диметилформамиду и пиридину¹²², као и у сирћетној киселини¹²³, анодно растварају градећи V(IV) и V(V) јонове. Постојаност једињења ванадијума(IV) у диметилформамиду је мала¹²² и она подлежу реакцији диспропорционирања по схеми:



Присуство наведених јонских врста у раствору потврђено је снимањем апсорпционих кривих.

Оловне електроде при анодном растварању у неводеним срединама граде Pb^{2+} јонове¹²⁵.

Паралелно са већ описаним испитивањима Костромин и сарадници вршили су и кулометријске титрације оксидационих и редукционих супстанци с добивеним реагенсима.

Нови правац истраживања представља налажење услова за електрохемијско добивање органских радикала с високим процентом искоришћења струје. У свом раду, који је за сада и једини у овој области, Maricle¹²⁶ је редукцијом дифенила у раствору тетрабутиламонијум-бромида у диметилформамиду ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) генерисао дифенил радикал-анјон и користио га као кулометријски реагенс за одређивање антрацена, нитробензена, азобензена и бензофенона.

Завршне тачке при кулометријским редокс-титрацијама у неводеним срединама одређују се фотометријским методама^{81,88,97,114,115,117}, потенциометријском методом^{86,88,91,97,111,113,115-117,120,121,123,126,127}, а захваљујући реверзибилности испитиваних редокс-парова најчешће биамперометријском методом^{79,80,82,84,86,87,89,90,92-96,98-109,111-123}.

5. ПЕРСПЕКТИВА РАЗВОЈА КУЛОМЕТРИЈСКИХ МЕТОДА У НЕВОДЕНИМ СРЕДИНАМА

На основу датог прегледа може се видети да су кулометријске титрационе методе у мешаним и неводеним растварачима последњих двадесет година нагло развијане и детаљно изучаване. Њихов интензиван темпо развоја у наредном периоду може се обезбедити даљњим изучавањем теорије неводених раствора, хемијских реакција и електродних процеса у тим срединама, повећањем броја електрохемијски добивених титрационих средстава, изналажењем осетљивијих метода за детекцију завршне тачке и аутоматизацијом поступака одређивања. Под тим условима кулометријске методе у неводеним растварачима, које су теоријски интересантне и чије су могућности примене велике, могу бити конкурентне другим методама анализа.

ИЗВОД

Дат је преглед литературе о кулометријским титрацијама киселина, база, оксидационих и редукционих супстанци у неводеним растварачима. Приказани су услови за електрохемијско добивање титрационих средстава са 100%-ним искоришћењем струје и развој метода за детекцију завршне тачке. Дати су подаци и о аналитичкој примени разрађених кулометријских метода.

SUMMARY

COULOMETRIC NEUTRALIZATION AND REDOX TITRATIONS IN NON-AQUEOUS MEDIA

TIBOR J. PASTOR

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

A literature review is given on coulometric titrations of acids, bases, oxidants and reductants in non-aqueous solutions. The conditions for electrochemical generation of titrants with 100% current efficiency, as well as the development of the end-point detection methods are outlined. Data of analytical application of the developed coulometric methods are also presented.

(Received 13 March 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Szebellédy, Z. Somogyi, *Z. Anal. Chem.* **112**, 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400 (1938)
2. H. Schmidt, J. Noack, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **298**, 262 (1958)
3. J. Vedel, B. Trémillon, *J. Electroanal. Chem.* **1**, 241 (1959/60)
4. J. P. Billon, *Bull. Soc. Chim. France* **863** (1962)
5. C. L. Wilson, W. T. Lippincott, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4290 (1956)
6. S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *Ibid.* **86**, 4139 (1964)
7. S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *J. Org. Chem.* **31**, 128 (1966)
8. W. B. Mather, Jr., F. C. Anson, *Anal. Chem.*, **33**, 1634 (1961)
9. C. A. Streuli, *Ibid.* **28**, 130 (1956)
10. R. B. Hanselman, C. A. Streuli, *Ibid.* **28**, 916 (1956)
11. W. B. Mather, Jr., F. C. Anson, *Anal. Chim. Acta* **21**, 468 (1959)
12. W. B. Mather, Jr., F. C. Anson, *Anal. Chem.* **33**, 132 (1961)
13. G. Durand, B. Trémillon, *Bull. Soc. Chim. France* **2855**, 2867 (1963)
14. V. Vajgand, T. Pastor, T. Todorovski, F. Gaál, M. Todorović, *Proc. of the Analytical Chemical Conference*, Budapest 1966, Vol. 1, p. 152
15. V. J. Vajgand, T. A. Kiss, F. F. Gaál, I. J. Zsigrai, *Talanta* **15**, 699 (1968)
16. V. J. Vajgand, R. Mihajlović, *Ibid.* **16**, 1311 (1969)
17. Т. Пастор, *Докторска дисертација*, Београд 1969
18. В. Ј. Вајганд, Т. Ј. Пастор, О. М. Антонијевић, *Гласник Хем. друштва Београд* **35**, 337 (1970)
19. В. Ј. Вајганд, Т. Ј. Пастор, Л. Ј. Бјелица, *Ibid.* **35**, 345 (1970)
20. V. Vajgand, T. Pastor, L. Bjelica, *Proc. of the 3rd Analytical Conference*, Budapest 1970, Vol. 1, p. 163
21. V. J. Vajgand, F. F. Gaál, S. S. Brusin, *Talanta* **17**, 415 (1970)
22. V. Vajgand, F. Gaál, Lj. Zrnić, S. Brusin, D. Velimirović, *Proc. of the 3rd Analytical Conference*, Budapest 1970, Vol. 2, p. 443

23. V. J. Vajgand, T. J. Pastor, R. P. Mihajlović, *Lucrarile Celei de a III — a Conferinte Nationale de Chimie Analitica*, Brasov — Romania 1971, Vol. I, p. 45
24. V. Vajgand, F. Gaál, *Proc. of the 2nd Conference on Applied Physical Chemistry*, Veszprém — Hungary 1971, Vol. 1, p. 683
25. V. J. Vajgand, F. F. Gaál, Lj. P. Zrnić-Zeremski, V. I. Sörös, *Proc. Third ICTA*, Davos 1971, p. 437
26. F. F. Gaál, J. S. Siriški, M. S. Jovanović, B. Đ. Branovački, *Z. Anal. Chem.* **280**, 361 (1972)
27. B. J. Bajgand, T. J. Pastor, *Гласник Хем. друштва Београд* **37**, 499 (1972)
28. B. J. Bajgand, P. П. Михајловић, М. М. Ракочевић, *Ibid.* **37**, 269 (1972)
29. F. F. Gaál, V. M. Leovas, B. Đ. Avramović, *Z. Anal. Chem.* **286**, 355 (1973)
30. B. J. Bajgand, T. J. Pastor, Л. Ј. Бјелица, *Гласник Хем. друштва Београд* **39**, 629 (1974)
31. V. J. Vajgand, T. J. Pastor, L. J. Bjelica, *Mikrochim. Acta (Wien)* 485 (1975 I)
32. L. J. Bjelica, V. J. Vajgand, T. J. Pastor, D. V. Palić, *Z. Anal. Chem.* **280**, 382 (1976)
33. Л. Ј. Бјелица, B. J. Bajgand, T. J. Pastor, Д. В. Палић, *Гласник Хем. друштва Београд* **41**, 195 (1976)
34. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, *Mikrochim. Acta (Wien)* 85 (1976 II)
35. L. J. Bjelica, V. J. Vajgand, D. Lj. Velimirović, *Ibid.* 241 (1976 II)
36. F. Gaál, L. Bjelica, *Chem. Anal. (Warsaw)* **21**, 227 (1976)
37. F. F. Gaál, D. Lj. Kuzmić, R. I. Horvat, *Microchem. J.*, **23**, 417 (1978)
38. Ф. Ф. Гал, *Докторска дисертација*, Београд 1977
39. Р. Михајловић, *Докторска дисертација*, Београд 1978
40. S. W. Feldberg, C. E. Bocker, *Anal. Chem.* **31**, 1852 (1959)
41. G. D. Christian, *Anal. Chim. Acta* **46**, 77 (1969)
42. J. Becker, K. Beyermann, *Z. Anal. Chem.* **258**, 20 (1972)
43. V. J. Jennings, A. Dodson, G. Tedds, *Talanta* **21**, 622 (1974)
44. M. Bos, E. A. M. F. Dahmen, *Anal. Chim. Acta* **72**, 169, 345 (1974)
45. M. Bos, S. T. Ijma, E. A. M. F. Dahmen, *Ibid.* **83**, 39 (1976)
46. S. Glab, A. Hulanicki, *Coulometric Analysis* (Conference held at Mátrafüred — Hungary), Edited by E. Pungor, Akadémiai Kiadó, Budapest 1979, p. 221
47. W. N. Carson, Jr., R. Ko, *Anal. Chem.* **23**, 1019 (1951)
48. R. Rosset, B. Trémillon, *Bull. Soc. Chim. France* 139 (1959)
49. C. A. Streuli, J. J. Cincotta, D. L. Maricle, K. K. Mead, *Anal. Chem.* **36**, 1371 (1964)
50. G. Johansson, *Talanta* **11**, 789 (1964)
51. D. C. White, *Ibid.* **10**, 727 (1963)
52. D. C. White, *Ibid.* **13**, 1303 (1966)
53. C. Cotman, W. Shreiner, J. Hickey, T. Williams, *Ibid.* **12**, 17 (1965)
54. J. S. Fritz, F. E. Gainer, *Ibid.* **15**, 939 (1968)
55. B. Metters, B. G. Cooksey, J. M. Ottaway, *Ibid.* **19**, 1605 (1972)
56. B. G. Cooksey, B. Metters, J. M. Ottaway, D. W. Whymark, *Ibid.* **20**, 371 (1973)
57. H. J. Boniface, R. H. Jenkins, *Analyst* **96**, 37 (1971)
58. C. E. Champion, D. G. Buch, *Anal. Chem.* **45**, 640 (1973)
59. A. O. Lindberg, A. Cedergren, *Anal. Chim. Acta* **98**, 327 (1978)
60. R. T. Iwamoto, *Ibid.* **19**, 272 (1958)
61. M. S. Jovanović, B. D. Vučurović, *Z. Anal. Chem.* **286**, 117 (1973)
62. Б. Д. Вучуровић, М. С. Јовановић, *Гласник Хем. друштва Београд* **43**, 621 (1978)
63. Б. Д. Вучуровић, М. С. Јовановић, *Ibid.* **43**, 629 (1978)
64. M. S. Jovanović, B. D. Vučurović, E. Božo, *Z. Anal. Chem.* **285**, 261 (1977)
65. M. S. Jovanović, B. D. Vučurović, *Coulometric Analysis* (Conference held at Mátrafüred — Hungary), Edited by E. Pungor, Akadémiai Kiadó, Budapest 1979, p. 259
66. M. Kucera, K. Novak, *Chem. Průmysl*, **21**, 27 (1971) [*Chem. Abstr.*, **75**, 51151f (1971)]
67. R. O. Crisler, R. D. Conlon, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **39**, 470 (1962) [*Chem. Abstr.*, **58**, 1650h (1963)]

68. I. M. Kolthoff, J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1852 (1957)
69. A. I. Popov, D. H. Geske, *Ibid.* **80**, 1340, 5346 (1958)
70. R. T. Iwamoto, *Anal. Chem.* **31**, 955 (1959)
71. G. Durand, B. Trémillon, *Anal. Chim. Acta* **49**, 135 (1970)
72. R. Guidelli, G. Piccardi, *Anal. Chem.* **43**, 1639 (1971)
73. M. Mastragostino, G. Casalbore, S. Valcher, *J. Electroanal. Chem.* **44**, 37 (1973)
74. F. Magno, G. A. Mazzocchin, G. Bontempelli, *Ibid.* **46**, 461 (1973)
75. B. Lopez, T. Iwasita, M. C. Giordano, *Ibid.* **47**, 469 (1973)
76. F. Čuta, Z. Kučera, *Chem. Listy* **47**, 1166 (1953); *Collection Czech. Chem. Commun.* **20**, 1456 (1955)
77. F. Čuta, V. Klozar, *Chem. Listy* **52**, 1899 (1958)
78. R. Ohlson, O. Podlaha, B. Toeregard, *Fette Seifen Anstrichmittel* **77**, 263 (1975) [*Anal. Abstr.* **30**, 3F43 (1976)]
79. J. W. Sease, C. Niemann, E. H. Swift, *Anal. Chem.* **19**, 197 (1947)
80. F. A. Leisey, J. F. Grutsch, *Ibid.* **28**, 1553 (1956)
81. J. W. Miller, D. D. DeFord, *Ibid.* **29**, 475 (1957)
82. E. C. Olson, *Ibid.* **32**, 1545 (1960)
83. D. J. Macero, R. A. Janeiro, *Anal. Chim. Acta* **27**, 585 (1962)
84. A. F. Krivis, E. S. Gazda, G. R. Supp, P. Kippur, *Anal. Chem.* **35**, 1955 (1963)
85. F. Baumann, D. D. Gilbert, *Ibid.* **35**, 1133 (1963)
86. G. Tagliavini, *Anal. Chim. Acta* **34**, 24 (1966)
87. А. П. Терентьев, Е. А. Бондаревская, Т. В. Кириллова, *Ж. аналит. хим.* **23**, 625 (1968)
88. P. Wuelfing, Jr., E. A. Fitzgerald, Jr., H. H. Richtol, *Anal. Chem.* **42**, 299 (1970)
89. B. Kinberger, L. E. Edholm, O. Nilsson, B. E. F. Smith, *Talanta* **22**, 979 (1975)
90. B. Kinberger, L. E. Edholm, B. E. F. Smith, *Ibid.* **22**, 1042 (1975)
91. M. C. Cheney, K. S. Fletcher III, *Anal. Chem.* **51**, 807 (1979)
92. L.-A. Truedsson, B. E. F. Smith, *Talanta* **26**, 487 (1979)
93. L.-A. Truedsson, *Ibid.* **26**, 493 (1979)
94. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, V. V. Artonijević, Z. Veličković, *Anal. Chim. Acta* **106**, 347 (1979)
95. T. Pastor, V. Vajgand, V. Antonijević, I. Ćirić, *Coulometric Analysis* (Conference held at Mátrafüred — Hungary), Edited by E. Pungor, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979, p. 289
96. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, V. V. Antonijević, *Anal. Chim. Acta* **120**, 357 (1980)
97. Р. А. Азиз, П. К. Агасян, С. И. Петров, *Заводск. Лаб.* **41**, 641 (1975)
98. G. J. Patriarche, *Anal. Letters* **5**, 829 (1972) [*Chem. Abstr.* **78**, 52208d (1973)]
99. Т. Пастор, В. Антонијевић, В. Вајганд, *Књига на шрудовије од VII Југословенски симпозијум за електрохемија*, Охрид, 1981, стр. 521
100. A. S. Meyer, Jr., C. M. Boyd, *Anal. Chem.* **31**, 215 (1959)
101. M. Pribyl, Z. Slovák, *Mikrochim. Acta* (Wien) **1097** (1964)
102. G. A. Rechnitz, K. Srinivasan, *Z. Anal. Chem.* **210**, 9 (1965)
103. M. R. Lindbeck, H. Freund, *Anal. Chem.* **37**, 1647 (1965)
104. V. Mika, I. Čaderský, *Z. Anal. Chem.* **258**, 25 (1972)
105. Е. А. Бондаревская, Е. Д. Кропотова, Т. Е. Машко, *Ж. аналит. хим.* **30**, 560 (1975)
106. Г. Ф. Ничуговский, *Ibid.* **30**, 2418 (1975)
107. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, М. Г. Хусайнов, В. В. Богословский, Т. Н. Петрова, *Ibid.* **32**, 938 (1977)
108. Г. Ф. Ничуговский, П. П. Яковлев, *Ibid.* **33**, 684 (1978)
109. С. И. Петров, А. Д. Галицын, В. Л. Касперович, *Ibid.* **35**, 2196 (1980)
110. П. К. Агасян, М. А. Сиракян, *Ibid.* **26**, 992 (1971)
111. П. К. Агасян, М. А. Сиракян, *Ibid.* **26**, 1404 (1971)

112. P. K. Agasyan, M. A. Sirakanyan, E. T. Kristosturyan, *Arm. Khim. Zh.*, **31**, 113 (1978) [*Chem. Abstr.*, **89**, 137552 (1978)]
113. П. К. Агасян, М. А. Сираканыан, *Ж. аналит. хим.* **26**, 1599 (1971)
114. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, Z. Kićović, *Mikrochim. Acta (Wien)* **525** (1976 II)
115. T. J. Pastor, V. J. Vajgand, V. V. Antonijević, *Ibid.* **131** (1978 II)
116. Т. Ј. Пастор, В. Ј. Вајганд, В. В. Антонијевић, *Гласник Хем. друштва Београд* **44**, 651 (1979)
117. Т. Ј. Пастор, В. Ј. Вајганд, З. Кићовић, И. Ђирић, *Ibid.* **45**, 213 (1980)
118. H. L. Kies, H. Ligtenberg, *Z. Anal. Chem.* **287**, 142 (1977)
119. А. И. Костромин, Л. Л. Макарова, *Ж. аналит. хим.* **30**, 1225 (1975)
120. А. И. Костромин, Л. Л. Макарова, В. М. Скулкина, *Ibid.* **32**, 933 (1977)
121. А. И. Костромин, Р. М. Бадакшанов, И. Ф. Абдуллин, *Ibid.* **31**, 1057 (1976)
122. И. Ф. Абдуллин, А. И. Костромин, П. К. Агасян, *Ibid.* **33**, 236 (1978)
123. А. И. Костромин, И. Ф. Абдуллин, П. К. Агасян, *Ibid.* **33**, 1898 (1978)
124. А. И. Костромин, А. А. Ахметов, И. Ф. Абдуллин, *Ibid.* **34**, 1243 (1979)
125. A. I. Kostromin, R. A. Ibragimov, Kh. A. Saitova, *Deposited Doc.* 1976, [*Chem. Abstr.* **90**, 33467 (1979)]
126. D. L. Maricle, *Anal. Chem.* **35**, 683 (1963)
127. B. Kratochvil, I. M. Al-Daher, *Talanta* **27**, 989 (1980)
128. А. А. Рамадан, П. К. Агасян, С. И. Петров, *Ж. аналит. хим.* **31**, 322 (1976).

A NOVEL SYNTHETIC APPROACH TO 3 β -ACETOXY-17-PICOLINYLIDENE-5-ANDROSTEN-16-ONE

DUŠAN A. MILJKOVIĆ and KATARINA M. GAŠI

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, V. Vlahovića 2, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia

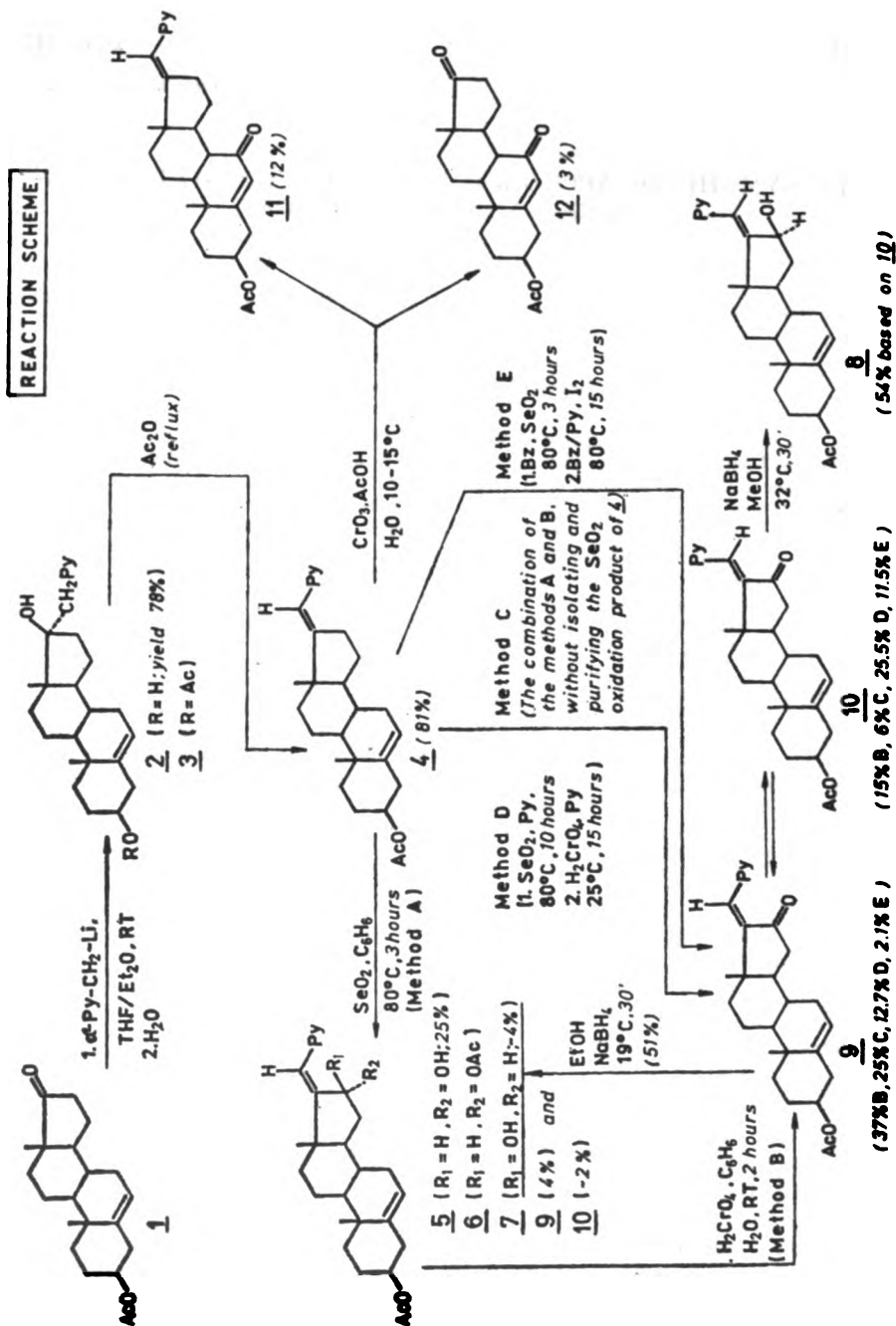
(Received 13 January 1982)

A novel synthetic approach was developed for obtaining the isomeric 3 β -acetoxy-17-picolinyldene-5-androsten-16-ones (9 and 10) from dehydroepiandrosterone-acetate (1), in three or four steps, in overall yields approaching max. 25%. Namely, 1 was converted into 3 β -acetoxy-17-picolinyldene-5-androstene (4) by the addition of α -picolyl-lithium to the 17-oxo-group of 1, followed by simultaneous acetylation of the 3 β -hydroxy group and dehydration of the 17 β -hydroxy group of 2 (the overall yield of 4, based on 1, was 63%). Starting from 4, several procedures were developed towards the ketones 9 and 10, all of which essentially consisted in the SeO₂-oxidation of the 16-allylic position of 4, followed by a further mild oxidation of the 16-hydroxy-intermediates (5 and 7). Best results were achieved in the case of using either the benzene-water-H₂CrO₄ two-phase system (Method C), or the pyridine-H₂CrO₄ one-phase system (Method D). The method C afforded the ketone 9 as the main product (in the overall yield of 15.8%, based on 1), while the method D provided the ketone 10 as the main reaction product (in overall yield of 16.1%, based on 1). The variation of the 9 to 10 ratio (with changing the oxidizing media) has not been properly understood, thus needing further investigations. Colloidal Se, which is usually difficult to remove from organic extracts of oxidation products, can be efficiently eliminated by washing the extracts with saturated aqueous solution of NaHSO₃ or with an aqueous KI-I₂ solution.

In our previous reports^{1,2} two different synthetic approaches have been described towards the isomeric 3 β -acetoxy-17-picolinyldene-5-androsten-16-ones (9 and 10), the key intermediates in a planned synthesis of solanidine and 22-isosolanidine derivatives. However, in both described cases^{1,2} the overall yields of the ketones 9 and 10 were very unsatisfactory in a practical sense (only 1.3% and 2.4%). Nevertheless, these syntheses had played a crucial role in our further research in this field providing us with a nonambiguous proof for the structures of 9 and 10.

As we are planning broad investigations on chemical and biological properties of synthetic solanidine and 22-isosolanidine derivatives in the near future, we have been constantly searching for a new preparative method of obtaining the isomeric ketones 9 and 10 in practically acceptable yields. The reaction scheme summarizes all of our latest efforts in this respect, presenting in detail the chemical transformations done in this work, including reaction conditions, yields and the structures of some by-products.

The first step of the newly developed synthesis involves addition of α -picolyl-lithium to the 17-oxo-group of 1 leading to 3 β , 17 β -dihydroxy-17 α -picolyl-5-androstene (2) in a yield of 78%. In a similar way, but for a different purpose,



Heer and Hoffmann³ have obtained the compound 2 in a yield of 70% (relating their procedure, we have considerably simplified the isolation and purification stage).

The second step consisted of a simultaneous acetylation of the 3β -hydroxy-group and dehydration of the 17β -hydroxy-group of the diol **2** in boiling acetic anhydride, according to our own procedure, whereupon 3β -acetoxy-17-picolinyldene-5-androstene (**4**) was obtained in a yield of 81%. In our case the overall yield of **4** (from dehydroepiandrosterone acetate, **1**) was 63%, while in the case of Heer and Hoffmann³ (upon using PBr_3 for dehydration of 17β -hydroxy-group) the overall yield of **4** was only 25%.

Again for other purposes, Kocór and his coworkers⁴ have also described the preparation of **4**, in a yield of 60%, directly from dehydroepiandrosterone and 2-pyridyl-methyl-phosphonate in a Wittig reaction. Although Kocór's method consisted of one-step synthesis, our two-step procedure for the preparation of **4** seems to be practically the most acceptable one, providing the best overall yield and avoiding the use of expensive reagents.

The real starting point of our new synthesis of 3β -acetoxy-17-picolinyldene-5-androsten-16-ones (**9** and **10**) corresponded to the next step, namely, to the selective introduction of an oxygen function at the C-16 in **4**, in the presence of the unprotected $\Delta^{5,6}$ -double bond. Our experimental work has shown this task to be quite difficult. Namely, one can easily see that in the compound **4** there are three distinct allylic positions which can be attacked by an oxidative agent. *A priori*, one might assume the 16-allylic position as the most reactive one since the $\Delta^{17,20}$ -double bond is at least to some extent conjugated with the pyridine nucleus. However, our experimental work has proved this assumption to be incorrect, showing clearly that the fate of the oxidation course is solely dependent on the nature of the oxidative agent used and/or the reaction conditions.

To illustrate some of our difficulties on the road from **4** to **9** and **10**, we will describe an unsuccessful oxidation experiment, namely, the oxidation of **4** with Cr(VI)-oxide in dilute aqueous acetic acid, at 10–15°. In this case, a very complex reaction mixture resulted, but (according to TLC) none of its components corresponded to the expected ketones **9** and **10**. We were able, however, to isolate, purify and characterize the two less polar reaction products. According to their IR, NMR, UV and M-spectra, as well as elemental microanalyses, we deduced the structures of these products (**11**, in a yield of 12% and **12**, in a yield of only 3%). This experiment clearly shows that the oxidation of **4** by means of Cr(VI)-oxide occurs preferentially at the allylic position C-7, though in addition, a cleavage of the side-chain takes place, too. The structures of the more polar oxidation products have not been studied further (we assume the polar components to be acidic compounds formed by a ring-cleavage at the positions of the carbonyl-groups and/or $\Delta^{5,6}$ -double bond). By decreasing Cr(VI)-oxide — the compound **4** ratio, the yields of **11** and **12** are increased, on the contrary, by increasing this ratio, the yields of **11** and **12** are decreased, but at the same time the formation of more polar — acidic components is favoured.

After these rather discouraging experiments with Cr(VI)-oxide, we decided to try SeO_2 as a possible selective oxidative agent for the conversion of **4** into its 16-oxygenated derivatives. Indeed, by using an excess of SeO_2 in boiling benzene (Method A) we were able to complete the 16-oxygenation of **4** in three hours, whereupon a mixture of four different 16-oxygenated products (**5**, **7**, **9** and **10**) are formed. Column chromatography of these 16-oxygenated products afforded: the starting compound **4** (in a yield of 3%), 3β -acetoxy-16- α -hydroxy-17-picolinyldene-5-androstene (**5**, 25% yield), as the main reaction product, an unsepa-

rated mixture of 3 β -acetoxy-16 β -hydroxy-17-picolinyldiene-5-androstene (7) and trans-3 β -acetoxy-17-picolinyldiene-5-androsten-16-one (10) in a yield of 6% (7 and 10 were later separated by fractional crystallization from ethyl acetate), and at last *cis*-3 β -acetoxy-17-picolinyldiene-5-androsten-16-one (9), in a yield of 4%. The overall yield of all 16-oxygenated products was only 35%. Taking into account the regenerated starting material (4), we estimated the overall losses in the SeO₂ oxidation of 4 to be 62% (in from of a non-eluted material, or a material firmly bound to an excess of SeO₂).

The described experiment has stimulated our further research on the SeO₂ oxidation of 4 under various reaction conditions. At the same time, another problem remained to be solved, namely, the oxidation of 3 β -acetoxy-17-picolinyldiene-16 α -hydroxy-5-androstene (5), the main product from the SeO₂ oxidation of 4, into the isomeric ketones 9 and 10.

Firstly, the purified and crystalline compound 5 (which was available in reasonable quantities via the procedure A) was subjected to further oxidation to a mixture of 9 and 10 by means of chromic acid in a two-phase system (benzene-water) at room temperature (method B). By this route satisfactory yields of 9 and 10 were achieved (calculated for both isomers the yield was 52%). The ratio of 9 to 10, in this case, was cca 2.5:1. Based on the starting dehydroepiandrosterone acetate (1), via the isolated and purified intermediates 2, 3 and 5, the overall yield of 9 and 10 was 8.2%, which is substantially higher than reported previously^{1,2}, but still not quite satisfactory.

Therefore, we decided to carry out the chromic acid oxidation step on the whole crude reaction mixture from the SeO₂ — oxidation of 4 (containing, in addition to 16 α -hydroxy derivative 5, the ketones 9 and 10 and the 16 β -isomer of 5). Under such conditions one may assume that the overall yield of the ketones 9 and 10 would be higher due to using all of the 16-oxygenated intermediates from the SeO₂ oxidation step, and due to avoiding one crystallization and chromatography step. Indeed, by combining the methods A and B, (Method C) without isolating and purifying the intermediates from SeO₂ oxidation of 4, we arrived at much higher overall yields of 9 and 10 (19.6%, based on 1). Again the *cis* isomer 9 predominated over the *trans* isomer 10 (the ratio was 4:1).

However, by performing the SeO₂ — oxidation of 4 in pyridine, followed by a chromic acid oxidation of the formed intermediates, without isolating and purifying them (Method D), we have obtained the most satisfactory overall yield of 9 and 10 (24.12%, based on 1), but in this case an unexpected result was noticed, namely, the ratio of 9 to 10 changed to 1:2, thus the *trans* compound 10 was the predominant isomer in the mixture.

In this way, we have found two different satisfactory procedures (C and D) for obtaining 9 and 10 in reasonable overall yields from 1 offering us a possibility of synthesizing preferentially one of the two isomers (9 or 10) in an excess.

Finally, if chromic acid used in the procedure D was replaced by iodine, the two isomeric ketones were obtained in an overall yield of 8.6% (based on 1). The ratio of 9 to 10, in this case, was 1:5, thus providing the *trans*-isomer 10 in a great excess.

The variation of the 9 to 10 ratio as a function of the oxidant and solvent nature has not been yet rationalized. For that purpose further, carefully planned experiments are needed.

The obtained isomeric ketones 9 and 10 were reduced with NaBH_4 to the corresponding alcohols 7 and 8. In both cases we assume the 16β -orientation of the hydroxy-group due to an easier approach of the reducing agent to the 16 -carbonyl function from the α -side (oppositely from the C-18 angular methyl group). The compound 7 obtained by a NaBH_4 reduction was proved to be identical with a minor SeO_2 -oxidation product of 4. As the reaction mixture, after the SeO_2 oxidation of 4, contained none of the compound 8, we indirectly proved *cis* stereochemistry of the 17-picolinylidene rest of 5, 6 and 7. Going along the same lines of reasoning we may conclude that even the compound 4 is a pure *cis* isomer. Thus, we believe that the ketone 10 is formed subsequently from the primarily formed 9 by a photo- or thermoisomerization process.

The structures of the newly synthesized compounds (5, 6, 7, 8, 11 and 12) were deduced on the basis of their IR, NMR, and M-spectra, while their purity was proved by satisfactory micro-analyses (see the experimental part of this work).

Worth special mentioning are the IR and NMR spectra of the compounds 5, 7 and 8. Namely, in the IR spectra of 5 and 7 (the *cis*-isomers with the pyridine nucleus closer to the 16 -hydroxy groups) intense bands appear at 3240 cm^{-1} and 3320 cm^{-1} , indicating a strong *intramolecular* hydrogen bonding between the pyridine nucleus and both 16α - and 16β -hydroxy groups. The NMR signals for these *intramolecular* hydrogen bonds appear in the region of $7\text{--}7.5\text{ ppm}$. On the contrary, 16β -hydroxy group in the compound 8 appears at 3510 cm^{-1} (in the IR spectrum) or at 3.15 ppm (in the NMR spectrum) indicating an absence of any *intramolecular* hydrogen bond in 8. These data are in a very good agreement with our previous conclusions¹ that the isomer 9 corresponds to the *cis* stereochemistry (16 -carbonyl group and pyridine nucleus closer to each other), while the isomer 10 corresponds to the *trans* stereochemistry. The chemical shifts of the C-18 angular methyl groups in 5, 7 and 8 (0.9 ppm , 1.1 ppm and 1.3 ppm) also clearly indicate the stereochemical relations in these compounds.

A constant difficulty in our work arose from the fact that in SeO_2 oxidation experiments colloidal Se was hard to remove from the reaction products. We were able to find two new methods for this purpose. Namely, washing the organic extracts containing Se with aqueous $\text{KI} - \text{I}_2$ solutions, or with saturated aqueous NaHSO_3 , was proved to be a highly efficient procedure for removing colloidal Se. From these two methods we consider the NaHSO_3 — method as a better one and we hope that it may find wider applications in future.

EXPERIMENTAL

IR spectra were recorded with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer; NMR spectra were recorded with a Varian 60 A instrument; chemical shifts are given in ppm values; symbols s, d, t, q and m denote singlet, doublet, triplet, quartet and multiplet respectively; mass spectra were taken with a Varian CH-5 spectrometer (first number denotes the *m/e* value, while ion abundances are given in parentheses); UV spectra are recorded with a Specord UV-VIS, Carl Zeiss, Jena, at room temperature. Melting points were determined with a Büchi SMP-20 apparatus and are not corrected.

3 β , 17 β -Dihydroxy-17 α -picolyl-5-androstene (2)

Lithium (6.265 g , 0.908 mol), cut in small pieces, was added to abs. ether (250 cm^3) followed by gradual addition of dry bromobenzene (47.5 cm^3 , 0.454 mol) in abs. ether (50 cm^3). The mixt. was intensively stirred at room temp. in an atm. of H_2 or N_2 . Lithium reacted in $1\text{--}1.5\text{ h}$, α -pi-

coline (44.5 cm³, 0.454 mol) was then added and stirring, in the inert atm. was continued for another hr. To the obtained dark red soln. of α -picolyl-lithium was added a soln. of dehydroepiandrosterone acetate (*J*, 15 g, 45.4 mmol) in dry THF (200 cm³). The reaction mixt. was left at room temp. overnight, dild. with water (1.5 dm³), and then kept at room temp. for 3—4 days. During this period, the dark yellow oil, collected at the bottom of the vessel, slowly turned to large, almost colourless crystals, which were collected and washed with a small quantity of ether. The crude cryst. compd. 2, m.p. 170° (15.24 g, 88%), was recrystd. from AcOEt, affording the pure cryst. compd. 2 (13.51 g, 78%), m.p. 176—178°. IR spectrum: 3420, 3320, 3050, 1600, 1060, 1030, 750 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 0.9 (s, 3H), 1.0 (s, 3H), 2.9 (AB-quartet, 2H), 3.3—3.8 (1H), 5.2 (d, 1H), 6.8—8.3 (several signals, 4H), mass spectrum *m/e*: 381 (12.5, M⁺), 366 (12), 363 (48), 348 (16.5), 148 (42), 135 (50), 120 (25), 93 (100); The UV spectrum (EtOH): $\lambda_{\max}$ 263 nm.

3 β -Acetoxy-17 β -hydroxy-17 α -picolyl-5-androstene (3)

3 β , 17 β -Dihydroxy-17 α -picolyl-5-androstene (2; 0.5 g, 1.3 mmol) was dissolved in pyridine (7 cm³) at room temp. and acetic anhydride (7 cm³, 74.2 mmol) was then added. The reaction mixt. was left at room temp. overnight. The reaction is ceased by pouring the reaction mixt. into water (200 cm³). The crude product was filtered, washed thoroughly with water and dried in air. The yield of the crude product (3) is 0.49 g. Upon double recrystn. from 60% MeOH, the compd. 3 was obtained in a yield of 0.32 g (58%), m.p. 209°. Recrystn. from AcOEt afforded an anal. sample, m.p. 210°. IR spectrum: 3300, 3070, 1725, 1600, 1240, 1030, 1010, 800, 755 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 1.0 (s, 3H), 1.1 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 2.9 (AB q, 2H), 4.3—5.9 (1H), 5.4 (d, 1H), 7.0—8.0 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 423 (M⁺, 7.2), 408 (2.3), 405 (9.6), 390 (1.2), 363 (1.2), 348 (1.3), 345 (8.4), 135 (54), 93 (100)

3 β -Acetoxy-17-picolinylidene-5-androstene (4)

3 β , 17 β -Dihydroxy-17 α -picolyl-5-androstene (2), 10 g, 24 mmol) was heated in boiling acetic anhydride (250 cm³) for 6 h. Upon standing at room temp. overnight, the crude reaction product (4) crystd. out. Crystals were collected and washed with small amount of MeOH. Upon drying in air, the pure compd. 4 (7.234 g) had m.p. 197—198°. Filtrate was dild. with water (cca 1.5 dm³) and partially neutralized with NaHCO₃. Upon standing at room temp. dark crystals of the crude 4 separated out. Filtration and washing with MeOH afforded colourless crystals of the pure 4 (1.34 g, m.p. 196—198°, lit.³ m.p. 195°). The final yield of 4 was 81%. An anal. sample of 4 was obtained by recrystn. from MeOH; m.p. 205°. IR spectrum: 3050, 1730, 1655, 1585, 1245, 1030, 775, 750, 740 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 0.9 (s, 3H), 1.1 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 5.4 (d, 1H), 6.3 (t, 1H), 6.9—7.8 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 405 (100, M⁺), 390 (23), 345 (12), 330 (17), 302 (27), 144 (40), 44 (63), 43 (70); UV spectrum (EtOH): $\lambda_{\max}$ 251, 287 nm.

Oxidation of 3 β -acetoxy-17-picolinylidene-5-androstene (4) with SeO₂ in benzene (Method A)

3 β -Acetoxy-17-picolinylidene-5-androstene (4, 0.405 g, 1 mmol) and finely powdered SeO₂ (0.222 g, 2 mmol) were heated with stirring in boiling benzene (30 cm³) for 3 h. The crude reaction mixt. was then passed through a short column of cellulite to remove a black precipitate of Se. The cellulite layer was then washed with benzene. Thus obtained benzene soln. was intensively coloured (dark-red) from remained colloidal Se. In order to remove colloidal Se, the benzene soln. was shaken two times (for 2') with aq. soln. (50 cm³) of KI (0.25 g) and I₂ (0.25 g). An excess of I₂ remained in benzene was removed by shaking with aq. Na₂S₂O₃. Finally, the benzene soln. was washed with water and dried over anhyd. Na₂SO₄. After removal of Na₂SO₄ and benzene (in vacuum) a dark-coloured solid remained (0.350 g). Chromatography on silica gel (20 g, benzene — AcOEt, 15:1) afforded: the starting compd. 4 (0.012 g, 3%), a mixt. of 7 and 10 (0.025 g, 6%), the compd. 5 (0.134 g, 32%) and the ketone 9 (0.017 g, 5%). Recrystn. of the crude 5 from AcOEt afforded the pure compd. 5, m.p. 235° (0.105 g, 25%). Recrystn. of the mixture of 7 and 10 from AcOEt gave a small amount of the pure compd. 7, m.p. 237°. Analytical data for compd. 5: IR spectrum: 3240, 1730, 1650, 1595, 1255, 1030 cm⁻¹; NMR spectrum (CDCl₃): 0.9 (s, 3H), 1.1 (s, 3H), 2.0 (s, 3H), 4.3—4.9 (1H), 5.0 (1H), 5.45 (d, 1H), 6.25 (d, 1H), 7.5 (s, 1H), 7.0—8.7 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 421 (66.8 M⁺), 406 (18.1), 388 (3.7), 361 (2.44), 346 (3.7), 148 (19.5), 147 (100), 146 (35.6), 133 (11.6), 119 (42.1), 93 (301); UV spectrum (EtOH): $\lambda_{\max}$ 248, 293 nm. (Calcd. for C₂₇H₃₄NO₃: C, 76.92; H, 8.37; N, 3.32. Found: C, 76.88; H, 8.16; N, 3.60).

3 β , 16 α -Diacetoxy-17-picolinylidene-5-androstene (6)

3 β -Acetoxy-16 α -hydroxy-17-picolinylidene-5-androstene (5, 0.194 g, 0.46 mmol) was heated in acetic anhydride (5 cm³), at 85°, for 5 h. The reaction mixt. was poured then into water,

neutralized with NaHCO_3 and extd. with ether. Combined extracts were dried with anhyd. Na_2SO_4 , the drying agent and the solvent were then removed. The crude product **6** (0.147, 69%) was chromatographed on a silica gel column (5 g of silica gel, benzene — AcOEt , 9:1). After recrystn. from ether — *n*-hexane, the pure product **6** was obtained in a yield of 0.102 g (48%), m.p. 179—180°. IR spectrum: 1740, 1725, 1650, 1580, 1240 cm^{-1} . NMR spectrum (CDCl_3): 0.95 (s, 3H), 1.1 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 4.2—5.0 (1H), 5.4 (d, 1H), 6.4 (2H), 6.9—8.5 (several signals, 4H); mass spectrum *m/e*: 463 (25, M^+), 448 (3.6), 420 (100), 403 (42.8), 388 (14.3), 184 (35.7). UV spectrum (EtOH): λ_{max} 247, 253, 282, 298 nm. (Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_4$: C, 75.13; H, 8.05; N, 3.02. Found: C, 75.00; H, 7.92; N, 4.26).

Oxidation of 3 β -acetoxy-16 α -hydroxy-17-picolonylidene-5-androstene (5) with CrO_3 in benzene — water (Method B)

3 β -Acetoxy-16 α -hydroxy-17-picolonylidene-5-androstene (**5**, 0.118 g, 0.28 mmol) was dissolved in benzene (20 cm^3). To the obtained soln. Cr_2O_3 (1.5 g, 15 mmol) in water (25 cm^3) was added. Two-phase reaction mixt. was intensively stirred at room temp. for 1.5—2 h. Upon neutralization with NaHCO_3 , the aq. phase, contained the crude mixt. of products, was extd. several times with toluene (by stirring for several hrs). Upon washing the combined extract with water, drying with anhyd. Na_2SO_4 and removal of solvent, the crude mixt. of reaction products was obtained (0.106 g). Chromatography on silica gel (5 g of silica gel, benzene — AcOEt , 9:1) and recrystn. from MeOH afforded: the less polar ketone **10** (0.017 g, 15%), m.p. 204—205° and the more polar ketone **9** (0.043, 37%), m.p. 199—200°. The column, recipients and evaporation or crystallization flasks were wrapped in Al-foils, in order to exclude light.

3 β -Acetoxy-17-picolonylidene-5-androstene-16-ones (9 and 10) from compound 4 (Method C)

3 β -Acetoxy-17-picolonylidene-5-androstene (**4**, 7.292 g, 18 mmol) and finely powdered SeO_2 (3.996 g, 36 mmol) were heated with stirring in boiling benzene (300 cm^3) for 3 h. The reaction mixt. was filtered through cellite in order to remove a black precipitate of Se. Thus obtained dark-red soln. was shaken 4 times (for 2') with aq. soln. (100 cm^3) of KI (1 g) and I_2 (0.5 g). An excess of I_2 remained in benzene was removed by shaking with aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Finally, the benzene soln. was washed with water. Thus obtained soln. was intensively stirred with a soln. of CrO_3 (12 g, 120 mmol) in water (200 cm^3), at room temp. for 2 h. The reaction mixt. was then neutralized with NaHCO_3 and extd. with toluene (by stirring for several hrs). The course of extn. was monitored by TLC (silica gel G, benzene — AcOEt , 5:1). The combined extract was washed with water and dried with anhyd. Na_2SO_4 . After removal of drying agent and solvent (in vacuum), a crude mixt. of products (4.354 g) was obtained. The mixt. was sepd. on a column of silica gel (150 g) with benzene — AcOEt (9:1). Upon recrystn. from MeOH the less polar ketone **10**, m.p. 204—205° (0.461 g, 6%), and the more polar ketone **9**, m.p. 199—200° (1.861 g, 25%) were obtained.

Oxidation of 4 with SeO_2 and CrO_3 in pyridine (Method D)

3 β -Acetoxy-17-picolonylidene-5-androstene (7.292 g, 18 mmol) was dissolved in pyridine (150 cm^3) followed by gradual addition of finely powdered SeO_2 (3.996 g, 36 mmol). Reaction mixt. was then heated at 80° for 10 h. After filtration through cellite to remove black precipitate of Se, to a dark-red pyridine solution a soln. of chromic acid was added (CrO_3 18 g, 180 mmol) was dissolved in water (18 cm^3) and thus prepd. soln. was gradually added to 180 cm^3 of pyridine. The reaction mixt. was left at room temp. for 15 h. Ether (400 cm^3) was then added, soln. was decanted off and washed with water (200 cm^3). Upon drying over anhyd. Na_2SO_4 , and removal of ether in vacuum, the remained pyridine was removed by codistillation with toluene in vacuum. The crude mixt. of products (6.30 g) was sepd. on a column of silica gel (150 g, benzene — AcOEt , 15:1). Upon recrystn. from MeOH the more polar ketone **9** (0.93 g, 12.7%), m.p. 195—197°, and less polar ketone **10** (1.92 g, 25.5%), m.p. 196—197°, were obtained.

Oxidation of 4 with SeO_2 and I_2 (Method E)

3 β -Acetoxy-17-picolonylidene-5-androstene (**4**, 7.292 g, 18 mmol) and finely powdered SeO_2 (3.996 g, 36 mmol) were heated with stirring in boiling benzene (300 cm^3) for 3 h. The reaction mixture was filtered through cellite and thus obtained dark-red benzene soln. was shaken 4 times (for 2') with aq. soln. (100 cm^3) of KI (1 g) and I_2 (0.5 g). An excess of I_2 remained in benzene was removed by shaking with aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Finally, the benzene soln. was washed with water and dried with anhyd. Na_2SO_4 . (Alternatively, colloidal Se could be removed by shaking the benzene soln. with satd. aq. NaHSO_3 (300 cm^3) at room temp. for 6—8 h). To the obtained benzene soln. pyridine (300 cm^3) was added, followed by gradual addition of iodine (12 g, 47.2 mmol) in pyridine (6 cm^3). The reaction mixt. was then heated at b. p. for 15 h. The reaction

mixt. was then poured into water and extd. with ether. The combined extract was dried with anhyd. Na_2SO_4 . Upon removal of drying agent and solvent, the crude mixture of products (4.00 g) was sepd. into components by chromatography on silica gel (150 g, benzene — AcOEt , 15:1). The ketone 9 (0.16 g, 2.1%) and ketone 10 (0.88 g, 11.5%) were obtained.

Reduction of 3 β -acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one (9) with sodium borohydride

Compound 9 (0.539 g, 1.2 mmol) was dissolved in EtOH (40 cm^3) by a short heating on a water bath. After cooling to 18° , NaBH_4 (0.228, 6 mmol) was added and the reaction mixt. was stirred for 1/2 h, while the temp. was maintained at 18° . The reaction mixt. was then dild. with water and glacial acetic acid was added till pH 6. After standing at room temp. for several hrs, the crude product was filtered, washed thoroughly with water and dried in air. The yield of the crude product 7 was 0.518 g. It was purified by chromatography on silica gel (20 g, benzene — AcOEt , 9:1). After recrystn. from MeOH compound 7 (0.277 g, 51%), m.p. $244\text{--}245^\circ$ was obtained. IR spectrum: 3320, 1730, 1660, 1585, 1245 cm^{-1} ; NMR spectrum (CDCl_3): 1.09 (s, 6H), 2.0 (s, 3H), 4.3—5.0 (2H), 5.45 (d, 1H), 6.2 (d, 1H), 7.0—8.5 (several signals, 5H); mass spectra m/e : 421 (81.8 M^+), 406 (21.8), 388 (5), 361 (6.2), 364 (7.5), 147 (100), 146 (41.8), 133 (21.8), 119 (49.1), 106 (14.5), 93 (27.2). UV spectrum (EtOH): λ_{max} 250, 294 nm. (Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NO}_3$: C, 76.92; H, 8.37; N, 3.32. Found: C, 76.97; H, 8.35; N, 3.89).

Reduction of 3 β -acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one (10) with sodium borohydride

Compound 10 (0.252 g, 0.6 mmol) was dissolved in MeOH (18 cm^3) at 35° . Sodium borohydride (0.114 g, 3 mmol) was added and the reaction mixt. was stirred at 35° for another 1/2 h. After addition of water and acidification with AcOH (pH 6), the reaction mixt. was left at room temp. for several hrs. The crude product 8 was filtered off, washed thoroughly with water and dried in air. The yield of the crude product 8 was 0.199 g. Purification by chromatography on a silica gel column (5 g of silica gel, AcOEt — benzene, 2:1) and recrystn. from MeOH afforded compd. 8 (0.136 g, 54%), m.p. $248\text{--}249^\circ$. IR spectrum: 3510, 3320, 1725, 1655, 1580, 1240 cm^{-1} ; NMR spectrum (CDCl_3): 1.0 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 2.0 (s, 3H), 3.15 (s, 1H), 4.2—4.9 (2H), 5.4 (d, 1H), 6.7 (d, 1H), 7.0—8.6 (several signals, 4H); mass spectra m/e : 421 (100, M^+), 406 (23.3), 403 (103.3), 388 (16.5), 361 (4.5), 346 (3.5), 170 (11.9), 158 (11.4), 157 (29.1), 148 (13.7), 147 (26.5), 146 (25.3), 144 (21.2), 132 (11.2), 131 (12.7), 119 (26.6), 106 (10.4), 93 (45.2), 80 (79.1); UV spectrum (EtOH): λ_{max} 247, 274 nm. (Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NO}_3$: C, 76.92; H, 8.37; N, 3.32. Found: C, 76.41; H, 8.43; N, 3.70).

Oxidation of 3 β -acetoxy-17-picolinylidene-5-androstene (4) with CrO_3

3 β -Acetoxy-17-picolinylidene-5-androstene (4, 2.025 g, 5 mmol) was dissolved in aq. AcOH (60 cm^3 of AcOH and 10 cm^3 of water), and soln. of CrO_3 (4 g, 20 mmol) in aq. acetic acid (30 cm^3 of AcOH and 5 cm^3 of water) was then added. The reaction mixt. was kept at $10\text{--}15^\circ$ for 2 days, then dild. with water (0.5 dm^3), neutralized with NaHCO_3 and extd. with ether. The combined extract was washed with aq. NH_3 (1:1) and water. After drying the ether soln. with anhyd. Na_2SO_4 and removal of ether in vacuum, the crude mixt. of products was obtained (0.734 g). This mixt. was sepd. by chromatography on silica gel column (70 g of silica gel, benzene — AcOEt , 9:1). The less polar compd. 12 (0.050 g, 3%) was obtained as an oil which crystd. from MeOH or n -hexane, m.p. $200\text{--}201^\circ$. The more polar compd. 11 was obtained as a colourless oil which crystd. from MeOH , m.p. 165° (0.240 g, 12%). Further recrystn. from MeOH afforded an anal. sample, m.p. 168° . IR spectrum of the compd. 11: 3060, 1730, 1665, 1630, 1585, 1245 cm^{-1} NMR spectrum (CDCl_3): 0.9 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 4.4—5.2 (1H), 5.8 (s, 1H), 6.3 (t, 1H), 6.9—8.6 (several signals: 4H), mass spectrum m/e : 419 (100, M^+), 404 (17.5), 359 (5.4), 344 (12.2), 184 (9.4), 170 (10.8), 172 (9.4), 144 (12.2), 131 (13.5), 130 (24.3), 93 (27). UV spectrum (EtOH): λ_{max} 244, 286 nm. (Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{OH}$: C, 75.86; H, 8.04; N, 3.21. Found: C, 76.12; H, 7.59; N, 3.79). IR spectrum of the compound 12: 1740, 1730, 1670, 1625; NMR spectrum (CDCl_3): 0.9 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 4.4—5.2 (1H), 5.8 (s, 1H); mass spectrum m/e : 344 (4.2 M^+), 285 (21.2), 284 (100), 283 (42.5), 269 (8.5), 256 (31). UV spectrum (EtOH): λ_{max} 235 nm.

★

The authors are grateful to the Regional Scientific Fund of SAP Vojvodina for supporting this work.

ИЗВОД

НОВИ СИНТЕТИЧКИ ПРИСТУП ЗА 3 β -АЦЕТОКСИ-17-ПИКОЛИНИЛИДЕН-5-АНДРОСТЕН-16-ОН

*Институт за хемију Природно-математичког факултета, Универзитета у Новом Саду,
В. Влаховића 2, 21000 Нови Сад*

У овом раду разрађен је нови синтетички пут за добијање изомерних 3 β -ацетокси-17-пиколинилиден-5-андростен-16-она (9 и 10) из дехидроепиандростеронацетата (1), у три, односно четири фазе, са укупним приносима који достижу највише 25%. Наиме, 1 је преведен у 3 β -ацетокси-17-пиколинилиден-5-андростен (4) адисијом α -пиколил-литијума на 17-кето-групу 1, а затим симултаним ацетиловањем 3 β -хидроксилне групе и дехидратацијом 17 β -хидроксилне групе 2 (укупни принос 4, рачунато на 1, износио је 63%). Полазећи од 4, разрађено је неколико поступака за добијање кетона 9 и 10 који се у основи састоје у примарној оксидацији 16-алилног положаја 4 и накнадној благој оксидацији на-грађених 16-хидрокси-интермедијера 5 и 7. Најбољи резултати су постигнути применом двофазног система: бензол-вода- H_2CrO_4 (Метод С), или применом једнофазног система: пиридин- H_2CrO_4 (Метод D). Метод С омогућује добијање кетона 9, као главног производа, у укупном приносу од 15,8%, рачунато на 1, док метод D даје кетон 10, као основни реакциони производ, у укупном приносу од 16,1%, рачунато на 1. Промисљивост односа приноса 9 према 10, у функцији природе оксиданса и растварача у коме се изводи оксидација, за сада није адекватно објашњена, па су неопходна даља истраживања. Колоидни Se, који се иначе тешко уклања из органских екстракта оксидационих производа, ефикасно је удаљен испирањем истих са zasiћеним воденим раствором $NaHSO_3$, или са воденим раствором KJ_2 .

(Примљено 13. јануара 1982)

REFERENCES

1. D. Miljković, K. Gaši, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **46**, 263 (1981)
2. D. Miljković, K. Gaši, *Ibid.* **47**, 19 (1982)
3. J. Heer, K. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **39**, 1814 (1956)
4. W. Gustowski, M. Kocór, J. Michalski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **21**, 887 (1973).

ON THE DEPENDENCE OF π -ELECTRON CHARGE DISTRIBUTION ON MOLECULAR TOPOLOGY. II

IVAN GUTMAN and IVAN JURANIĆ

Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, YU-340001 Kragujevac, and Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 22 January 1982)

The effect of cycles in the molecular graph on π -electron charge distribution is analysed for a number of polycyclic non-alternant conjugated systems (7 neutral hydrocarbons, 3 dications and 2 dianions). The fraction of the total π -electron charge arising from the effect of single cycles only (i.e. with the collective effects of cycles being neglected) is found to be in a rather good linear correlation with the total charge.

In the first part of this paper¹ a method has been developed for the analysis of the effect of cycles on π -electron charge distribution in conjugated hydrocarbons. This approach has been later generalized² to enable the study of the dependence of any π -electron property of conjugated molecules (as calculated within the framework of the Hückel molecular orbital model) on cyclic conjugation. According to refs 1 and 2, the π -electron charge q_r of the atom r can be presented as a sum of certain topological increments, viz.,

$$q_r = \sum_a T(a) + \sum_{a < b} T(a, b) + \sum_{a < b < c} T(a, b, c) + \dots, \quad (1)$$

with $T(a)$ being the effect of the cycle C_a , $T(a, b)$ being the effect of the pair of cycles C_a , C_b , $T(a, b, c)$ being the collective effect of three cycles C_a , C_b and C_c , etc. These increments are further decomposed into first order, second order etc. contributions.

The summations in eq. (1) go over all cycles, all pairs of cycles etc., contained in the molecular graph. In particular, if the molecular graph contains two cycles, say C_1 and C_2 , then

$$q_r (\text{bicyclic}) = T(1) + T(2) + T(1, 2). \quad (2)$$

If the conjugated system under consideration is monocyclic, then

$$q_r (\text{monocyclic}) = T(1). \quad (3)$$

In the following we shall use the same notation and terminology as in the first part¹ of this paper. Hence, the topological formula for $T(a)$ reads²

$$T(a) = 2i^{-|C_a|-1} \left\langle \frac{[G_r][G - C_a] - [G][G_r - C_a]}{[G]^2 + 4[G - C_a]^2} \right\rangle. \quad (4)$$

Note that if the size $|C_a|$ of the cycle C_a is even, then necessarily $T(a)=0$. Thus even-membered cycles (considered as being separated of all other structural details of the molecule) have no effect on the charge q_r .

The quantity $T(a)$, as given by the topological formula (4), is that fraction of the π -electron charge on the atom r , which has been induced by the cycle C_a . In the case of monocyclic molecules, eq. (4) reproduces the total π -electron charge. Therefore, in the following our consideration will be focused to polycyclic π -electron systems. In the present work we shall restrict our analysis to systems having neither empty bonding, nor occupied antibonding molecular orbital energy levels.

It can be also shown that the first order effect of the pair of cycles C_a and C_b conforms to the relation

$$T_1(a,b) = -4i^{-|C_a|-|C_b|-1} \cdot \left\langle \frac{[G_r][G-C_a-C_b] - [G][G_r-C_a-C_b]}{[G]^2} \right\rangle - \\ - \left\langle \frac{[G-C_a]}{[G]} \cdot \frac{[G_r][G-C_b] - [G][G_r-C_b]}{[G]^2} \right\rangle - \\ - \left\langle \frac{[G-C_b]}{[G]} \cdot \frac{[G_r][G-C_a] - [G][G_r-C_a]}{[G]^2} \right\rangle. \quad (5)$$

(The above expression should be identical with the term $T_3(a,b)$ of ref. 1. However, in ref. 1 the formula given for $T_3(a,b)$ was not correct.)

From the mathematical analysis of the terms $T(a)$, $T(a,b)$ etc. a number of general topological rules about the dependence of q_r on cyclic conjugation could be deduced^{1,2}. On the other hand, because of the rather complex nature of these topological formulas, a few important questions remain unsolved. The following two difficulties are especially worth mentioning.

Firstly, the central question in our considerations is whether cyclic conjugation increases or decreases the charge density on a given atom r . The answer depends, of course, on the sign and the magnitude of the increment $T(a)$. It is, however, not possible to predict the sign of $T(a)$ in the general case, using solely analytical arguments.

Secondly, by neglecting the collective effects of cycles we arrive to a simple and therefore rather attractive formula

$$q_r \approx q_r^* = \sum_a T(a). \quad (6)$$

However, the legitimacy and accuracy of the approximation (6) was until now not clarified.

Another approximate topological formula for q_r would result by the inclusion of the first order collective effect of two cycles, viz.,

$$q_r \approx q_r^{**} = \sum_a T(a) + \sum_{a < b} T_1(a,b). \quad (7)$$

In order to make a further step towards the understanding of the topological behavior of q_r , the quantities $T(a)$ and $T_1(a,b)$ have been computed for a series of non-alternant conjugated hydrocarbons, dications and dianions. The

results obtained enable the formulation of some novel topological rules and, in particular, justify the use of the approximate formula (6). The apparently better approximation (7) is, on the other hand, shown to be less satisfactory.

RESULTS AND DISCUSSION

Calculations were performed on the conjugated systems presented in Chart 1.

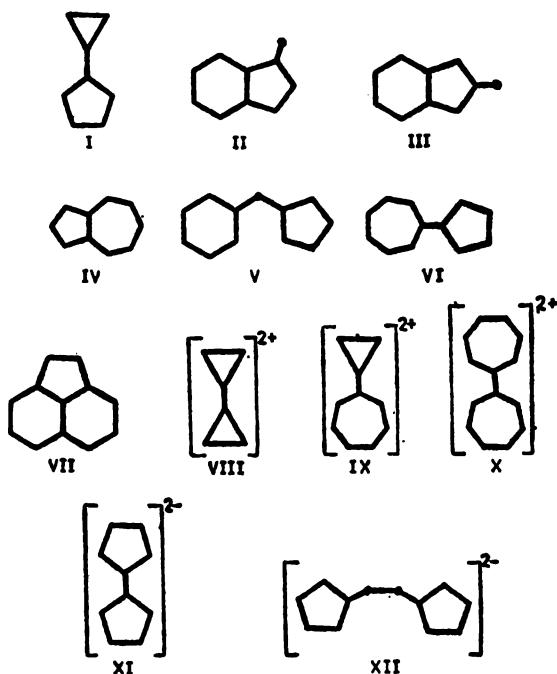
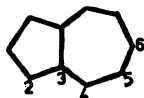


Chart 1

In Table I the computed $T(a)$, $T_1(a,b)$, q_r , q_r^* and q_r^{**} values for azulene are collected, whose atoms are labelled as follows.



The molecular graph of azulene possesses three cycles: a five-, a seven- and a ten-membered one. These are labelled by C_1 , C_2 and C_3 , respectively.

The same topological parameters have been determined for all conjugated systems given on Chart 1. A detailed tabulation is, however, omitted³. The case of azulene seems to reflect all the characteristic features of our analysis.

By inspection of the results given in Table I, it can be seen that the Hückel charges q_r correlate considerably better with the sum of the single ring effects, q^* (correlation coefficient $\rho=0.999$), than with the sum of the effects of single rings and pairs of rings, q^{**} ($\rho=0.928$). The same is true also for the compounds

TABLE I. The effect of cycles on the π -electron charge distribution in azulene (IV). Note that $|C_1|=5$, $|C_2|=7$, $|C_3|=10$. Since C_3 is an even-membered cycle, $T(3)=0$. Since both C_1 and C_2 are odd-membered cycles, $T_1(1,2)=0$.

r	T(1)	T(2)	T ₁ (1,3)	T ₁ (2,3)	q _r [*]	q _r ^{**}	q _r
1	-.0716	+.0186	+.0331	-.0171	-.0530	-.0369	-.0466
2	-.0927	-.1501	+.0488	+.1200	-.2428	-.0740	-.1729
3	-.0658	+.0344	+.0319	-.0197	-.0314	-.0193	-.0274
4	+.1513	+.0463	-.1432	-.0273	+.1976	+.0271	+.1451
5	-.0251	+.0375	+.0262	-.0207	+.0124	+.0180	+.0136
6	+.1362	+.0450	-.0805	-.0269	+.1812	+.0738	+.1300

II, III, V and VII. (For the other investigated systems $q^*=q^{**}$, because they possess no even-membered cycles and thus, $T_1(a,b)=0$ for all pairs of cycles C_a, C_b .) In particular, in the case of VII no correlation can be observed between q_r^{**} and q_r .

In the present moment we cannot offer a satisfactory explanation of this effect. It seems probable that this is a consequence of the fact that eq. (7) takes into account only the first order influence of pairs of rings. One should note that in the perturbation molecular orbital theory it occurs quite frequently that the first order approximation gives a much better description of the chemical behaviour of the molecules than higher order approximations⁴.

The correlations between q_r^* and q_r are summarized in Table II. From the Table it can be concluded that an excellent correlation exists between the Hückel π -electron charges and the quantity q_r^* , given by eq. (6). Moreover, q_r

compound	A	B	ρ
I	0.618	$2 \cdot 10^{-4}$	1.000
II	0.624	$2 \cdot 10^{-4}$	0.995
III	0.912	$2 \cdot 10^{-5}$	0.998
IV	0.724	$2 \cdot 10^{-5}$	0.999
V	0.956	$4 \cdot 10^{-4}$	0.980
VI	0.620	$-1 \cdot 10^{-5}$	1.000
VII	0.503	$2 \cdot 10^{-5}$	0.991
VIII	0.560	$4 \cdot 10^{-5}$	1.000
IX	1.232	$1 \cdot 10^{-5}$	0.972
X	0.720	$-1 \cdot 10^{-5}$	1.000
XI	0.714	$6 \cdot 10^{-4}$	1.000
XII	0.857	$1 \cdot 10^{-5}$	1.000

TABLE II. The correlation $q_r = Aq_r^* + B$ for the compounds from Chart 1. The parameters A and B are obtained by least squares fitting; the pertinent correlation coefficient is ρ . Note that in all cases studied, B is practically equal to zero

is found to be simply proportional to the sum of effects of single cycles. The proportionality constant (denoted by A in Table I) differs, however, from molecule to molecule. It is interesting to note that in the most examples, eq. (6) gives higher values than predicted by the HMO theory.

In the context of the topological theory it is of some interest to consider the effect of the size of the cycle C_a on the magnitude of $T(a)$. In Table III the ratios $T(a)/T(b)$ for several molecules are collected. Only the terms for atoms belonging to both C_a and C_b are considered.

TABLE III. Relative effects of rings of different size on the π -electron charge of an atom. Note that smaller rings have always larger effect.

compound	ring size ratio			
	five/seven	five/nine		five/eleven
II		2.62	2.20	
		2.36	2.22	
		2.31		
III		2.16	2.44	
		1.69		
IV	-1.91			
VII		3.23	3.33	-7.12 -7.36
		3.14		

The data given in Table III suggest that smaller rings have greater effects on the π -electron charge than larger rings. It is somewhat surprising that this relative effect diminishes quite slowly as the ring size increases. The data for the ratios $T(a)/T(b)$ for five- and nine-membered rings show that their value considerably depends upon the global structure of the molecule. Accordingly, there is no basis for *a priori* neglecting of the effect of large rings in the evaluation of the π -electron charge on a particular atom.

A detailed inspection of our results indicates that certain conclusions about the effect of the molecular structure on the charge on a particular atom can be drawn.

1) It is confirmed that $(4m+1)$ -membered rings induce a higher electron density on the atoms which belong to these rings. The effect of $(4m-1)$ -membered rings is opposite.

2) If a conjugated chain is attached to an odd-membered ring, then this ring induces charges which alternate in sign along this chain. The charge induced on the first neighbour of the ring is of opposite sign as that of the ring, the charge induced on the second neighbour is of the same sign as the charge of the ring, etc.

3) The magnitude of $T(a)$ depends on the ring size, being greater for smaller rings. Nevertheless, the $T(a)$ values of large rings are still of considerable magnitude and it is not legitimate to neglect them in eq. (6). Hence, in the analysis of the dependence of the π -electron charge distribution on molecular topology, one must consider the effect of all odd-membered rings irrespective of their size.

4) When the collective effects of cycles are taken into account (via the term $T_1(a,b)$), no improvement in the correlations could be observed. Accordingly, the use of the rather simple topological relation

$$q_r = A \sum_a T(a) \quad (8)$$

is sufficient for the prediction of charge densities, and very promising as a tool for the analysis of topological effects on the charge distribution.

ИЗВОД

О ЗАВИСНОСТИ РАСПОДЕЛЕ π -ЕЛЕКТРОНСКОГ НАБОЈА ОД МОЛЕКУЛСКЕ ТОПОЛОГИЈЕ. II

ИВАН ГУТМАН и ИВАН ЈУРАНИЋ

Природно-математички факултет у Крагујевцу и Природно-математички факултет у Београду

Анализиран је утицај прстенова у молекулском графу на расподелу π -електронског набоја за низ полициклических неалтернатних конјугованих система (7 неутралних угљоводоника, 3 дијакатјона и 2 дианјона). Нађено је да је део укупног π -електронског набоја, који настаје услед утицаја појединачних прстенова (тј. када се занемаре колективни ефекти више прстенова) у веома доброј линеарној корелацији са укупним набојем. Главни резултат рада јесте потврда ваљаности апроксимативне тополошке формуле (8).

(Примљено 22. јануара 1982)

REFERENCES

1. I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 627 (1979)
2. I. Gutman, O. E. Polansky, *Theor. Chem. Acta* **60**, 203 (1981)
3. Computational details for the molecules given on Chart 1 can be obtained from the authors upon request.
4. M. J. S. Dewar, „*The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*“, McGraw-Hill, New York 1969, pp 191—192.

УТИЦАЈ СТЕПЕНА УМРЕЖЕЊА НА ОСОБИНЕ ЕПОКСИДНИХ СМОЛА

ЗОРАН С. ПЕТРОВИЋ и ЏЕМАЛ МЕШИЋ*

*Институт за хемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет
Универзитета у Новом Саду, Вељка Влаховића 2, 21000 Нови Сад и *Истраживачко-развојни
центар за електроенергетику, Енергоинвест, 71000 Сарајево*

(Примљено 15. априла 1981. ревидирано 12. фебруара 1982)

Синтетизована је серија од пет епоксидних смола са различитим епоксидним еквивалентима које су умрежене анхидридом фталне киселине. Уз претпоставку да је број попречних веза пропорционалан садржају епоксидних група, односно обрнуто пропорционалан епокси-еквиваленту, анализиран је утицај густине умрежења на механичка, електрична и физичка својства. Тачка прелаза у стакло стање из диелектричних мерења, T_g , расла је са квадратним кореном из степена умрежења (садржаја епоксида). Тачка Vicat (модификована) се мењала на сличан начин са степеном умрежења али је била за око 10° нижа од T_g одређене диелектричним мерењима. Промене диелектричне константе, модула еластичности, тврдоће, отпорности на удар и савојне чврстоће са променом густине умрежења интерпретиране су имајући у виду структурне карактеристике полимера.

Епоксидне смоле су термореактивни материјали који се загревањем у присуству „отврдњивача“ преводе у нетопљиве и нерастворне производе. Комерцијалне смоле се производе у широком распону моларних маса, од 340 до неколико хиљада. Будући да њихово умрежавање тече преко епоксидних група које се налазе на крајевима ланца, и да њихов садржај опада са повећањем моларне масе, то густина умрежења опада са смањењем садржаја епоксидних група у полазној смоли. Проучавање утицаја густине умрежења на особине полимера је важно како са теоријског тако и са практичког становишта.

Процена густине умрежења је један од нерешених проблема полимерне хемије. Код слабо умрежених полимера може се користити метода бубрења¹ или се густина умрежења може проценити из почетног модула еластичности². Епоксидне смоле су јако умрежени системи, са врло малим бубрењем а карактеризација таквих система је предмет активног истраживања³. Због тога је у овом раду претпостављено да је густина умрежења управо пропорционална садржају епоксидних група у смоли, израженом у процентима.

Регулисање степена умрежења се може постићи варирањем времена реаговања (прекидањем реакције у различитим стадијумима изреаговалости) или употребом смола са различитим епоксидним еквивалентом и вођењем реакције умрежавања до краја. У овом раду је коришћена друга метода. Пошто се степен умрежења одражава на тачку прелаза у стакло стање то су узорцима смола различитог степена умрежења најпре одређиване T_g ,

диелектричним мерењима али и термомеханичке карактеристике које су са њом у вези. Добијене зависности представљају калибрационе криве које се могу користити за процену степена умрежења епоксида. Испитивањем утицаја степена умрежења на механичка својства нађене су релације које омогућују процену исправности вођења процеса умрежавања.

Умрежавање смола је извршено помоћу анхидрида фталне киселине (АФК). Пошто су неке смоле биле течне а друге чврсте, то је било потребно наћи заједнички отврдњивач. Уобичајено је да се течне смоле умрежавају аминима а чврсте анхидридима. То је донекле условљено реактивношћу отврдњивача, температуром отврдњавања и тачком топљења отврдњивача. Да би се чврсте смоле прерађивале потребно је да се истопе, а на тим температурама амини су сувише реактивни и изазивају брзо желирање. Због тога је изгледало природније користити АФК за умрежавање свих смола иако се у пракси он са течним смолама не користи. Други разлог за избор АФК је што је реакција с њим мање сложена и може се представити упрошћеним моделом по коме анхидрид прво реагује са хидроксилном групом дајући моноестар и слободну карбоксилну групу која затим реагује са епоксидом стварајући нову естарску везу уз настанак хидроксилне групе⁴. Умрежавање се даље наставља реакцијама хидроксилна група — анхидрид и карбоксил — епоксид.

Одступање од овог механизма настаје због стварања етарских веза у реакцији хидроксил — епоксид катализованом киселином али изгледа да у случају АФК она није у већој мери заступљена (код јачих киселина је знатније изражена)⁴. По предложеном моделу један мол анхидрида реагује са једним еквивалентом епоксида. У пракси се тај однос показао најповољнијим што указује на чињеницу да је предложени механизам у великој мери коректан.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Пет смола бисфенолног типа, описане раније⁵⁻⁷, имале су садржај епоксида од 5,5 до 20,6%. Хемијске карактеристике ових смола дате су у табlici.

ТАБЛИЦА — TABLE

Карактеристике епоксидних смола
Properties of epoxy resins

Ознака смоле Resin designation	Садржај епоксида Epoxy content (%)	Епокси-еквивалент Epoxy equivalent (kg/ekv)	Садржај ОН група Hydroxyl content (%)	Време желирања Gel time (min)
1	20,60	209	1,41	190
2	12,90	333	4,38	60
3	9,73	442	4,52	78
4	6,98	616	4,91	55
5	5,50	782	5,59	18

Време желирања је одређено на 130° са АФК који је узиман у односу 1 mol на 1 еквивалент епоксида. АФК употребљен у овом раду је био аналитичке чистоће.

Узорци за испитивање су прављени мешањем истопљене смоле са АФК на 135° и изливањем у калуп за плоче дебљине 3 mm. Отврдњавање је вођено на 140° у току 15

сати. На овим условима карактеристичне траке за епоксидну групу и анхидрид у инфра-црвеном спектру настају већ после једног сата. Дутим загревањем је, претпоставља се, извршено потпуно умрежење. Узорци за механичка испитивања су исечени из плоче на уређају за сечење.

Отпорност на удар и савојна чврстоћа по Dynstat-u су одређиване према DIN 53453 на Flexometru „Dynstat” производе Ets L. Jaudoin-prom, Француска.

Тврдоћа са куглом према DIN 53456/73 одређивана је на апарату Testor HT 2004 фирме Testwell (Француска).

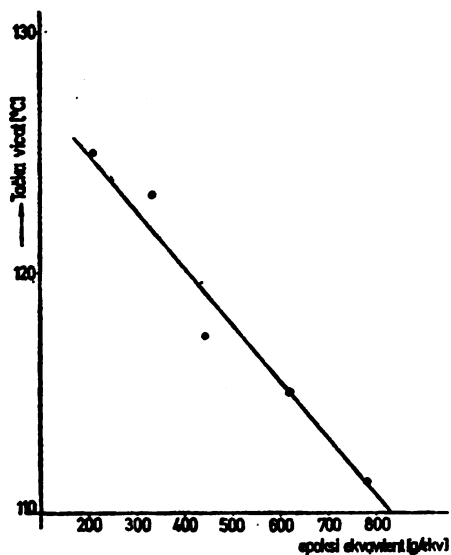
Модул еластичности је одређиван из периода осцилације везаних клатана код којих је веза остварена преко узорка, на апарату Elasticimeter фирме Roland-Sorin (Француска).

Тачка Vicat која се користи као мера топлотне стабилности термопласта коришћена је овде са малом изменом. Наиме, задато продирање игле у материјал је износило 0,25 а не 1 mm као за термопласте јер је нађено да под тим условима она одговара приближно топлотној стабилности одређеној по ASTM D648—56^а. Сви остали услови одговарали су оним по DIN 53460.

Диелектрична константа и тангенс угла губитака, $\tan \delta$, су одређивани при 50 Hz на Schering-овом мосту фирме „Tettex”, Швајцарска.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Пошто су садржај епоксида у %, X и епокси-еквивалент, E , у kg/kg екв обрнуто пропорционалне величине⁹: $E=4300/X$ то се густина умрежења може изражавати преко једне или друге величине.



Слика 1 Figure

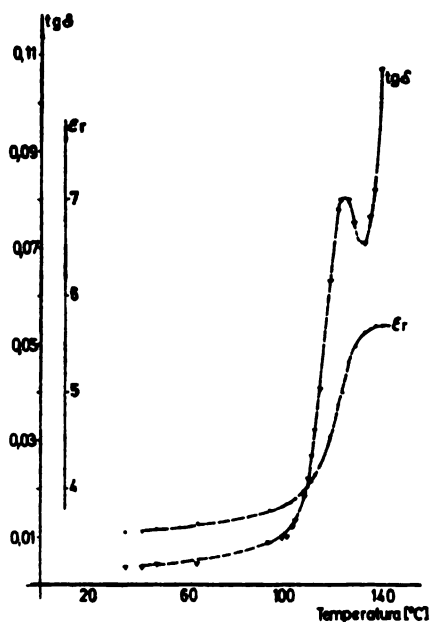
Утицај епокси еквивалента на тачку Vicat

The effect of the epoxy equivalent on the Vicat point

На сл. 1 дата је промена тачке Vicat са епокси-еквивалентом. Епокси-еквивалент представља дужину ланца која отпада на једну епоксидну групу и може се сматрати да је та дужина пропорционална средњој бројној моларној маси мрежних ланаца (енгл. network chains) тј. ланаца између два чвора мреже. Будући да је зависност са сл. 1 линеарна, произилази да тачка Vicat линеарно опада са порастом дужине мрежних ланаца.

Тангенс угла диелектричних губитака достиже своју максималну вредност на T_g што је илустровано на сл. 2, за смолу бр. 3. Са ових слика се та-

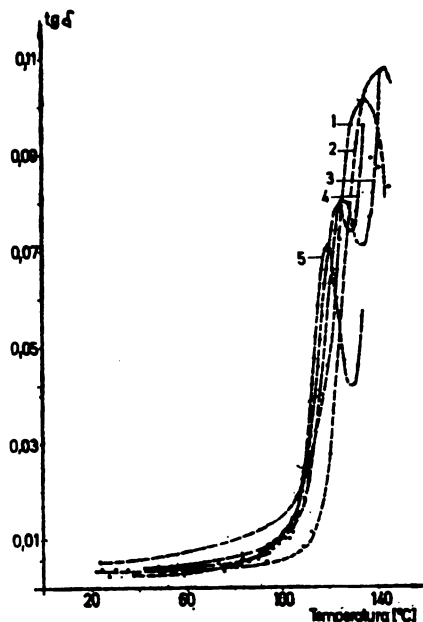
које види да диелектрични губици изнад T_g , тј. у вискоеластичном стању, поново расту што је приписано јонском провођењу које је знатно олакшано на високим температурама.



Слика 2 Figure

Зависност $\text{tg}\delta$ и ϵ_r од температуре за смолу бр. 3

Temperature dependence of $\text{tg}\delta$ and ϵ_r of resin No. 3



Слика 3 Figure

Зависност $\text{tg}\delta$ од температуре за смолу бр. 1, 2, 3, 4 и 5

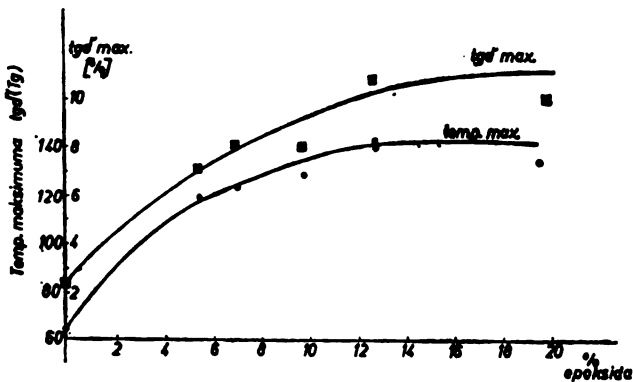
Temperature dependence of $\text{tg}\delta$ for resins No. 1, 2, 3, 4 and 5.

У овом случају јонске нечистоће могу бити непрореаговали анхидрид фталне киселине или сама фтална киселина.

Са повећањем степена умрежења расте и T_g јер је потребна већа енергија да изазове кретање имобилизираних ланаца попречним везама тј. кретање делова мреже. То се опажа и на сл. 3, као помак T_g ка вишим температурама са порастом степена умрежења. Истовремено се опажа да и максимални губици расту са садржајем епоксида. То је квантитативно приказано на сл. 4. Максимална T_g је износила 144° (за смолу 2) и 136° (за смолу 1). Будући да је T_g веома осетљива на степен умрежења ова чињеница указује на могућност већег умрежења код смоле 2 што може бити узроковано малим присуством ОН група у смоли 1, неопходних да се процес умрежавања анхидридом не-сметано одвија.

Добијена зависност $\text{tg}\delta$ у функцији садржаја епоксида почетне смоле, дакле степена умрежења, омогућава процену релативне умрежености било које отврднуте бисфенолне смоле анхидридом фталне киселине. Гранични случај, тј. епоксидну смолу без епоксидних група представљао је узорак фенокси смоле моларне масе 47000 који је синтетизован из бисфенола А и епихлорхидрина при стехиометријском односу 1:1. Објашњење пораста гу-

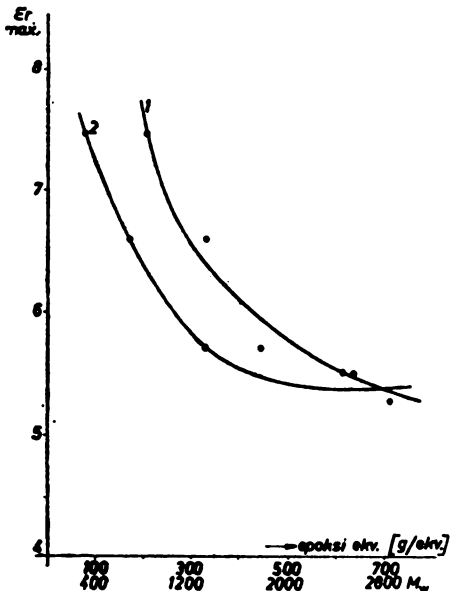
битка са порастом умрежености најје једноставно. Вероватно удео у губицима има и јонско провођење које је израженије код смола са већим садржајем



Слика 4 Figure

Промена температуре максимума на кривој $\text{tg}\delta = f(T)$ и вредности $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ у функцији садржаја епокси група
 Variation of temperature of the maximum on the $\text{tg}\delta = f(T)$ curve and $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ values with the epoxy group content

анхидрида и на вишој температури. Промена максималне вредности диелектричне константе са порастом дужине мрежног ланца односно M_w почетних смола дата је на сл. 5.



Слика 5 Figure

Утицај M_w (крива 2) и епокси-еквивалента (крива 1) на $\epsilon_{r \text{ max}}$
 The effect of M_w (curve 2) and epoxy equivalent (curve 1) on $\epsilon_{r \text{ max}}$

Опадање $\epsilon_{r \text{ max}}$ са повећањем епокси-еквивалента може се објаснити, такође, опадањем концентрације слободне фталне киселине и њеног анхидрида у смоли, обзиром да су киселине јачи диполи него сегменти смоле

а такође и снажним учешћем уграђених јединица анхидрида у просторну мрежу смоле, у диполном моменту сегмента. Сегмент у случају умрежене смоле нема класично значење одсечка линеарног ланца. Уместо тога, у овом случају то би био еквивалентни део тродимензионалне мреже која карактерише кооперативно кретање атома.

Прелаз у стакласто стање умрежених смола се кретао у распону од 144° за најгушће умрежену смолу до 120° за слабо умрежену смолу 5, а максимална температура употребе (због ширине максимума) ових материјала као механичких носача је око петнаест степени нижа од T_g . Гранични случај, смолу без умрежења, представљала је фенокси смола са $T_g = 65^\circ$.

Из досада наведених резултата се види да T_g расте са степеном умрежења, и ако се претпостави да је број попречних веза пропорционалан проценту садржаја епоксидних група, тада дата зависност има облик параболе $T_g = f(e^{1/2})$ где је e — садржај епоксида (или број попречних веза). Тачке Vicat су се мењале аналогно, и осим у случају смоле 2, у свим осталим случајевима је била око 10° нижа од температуре максимума на $\text{tg}\delta = f(T)$ кривој, што указује на њену погодност за одређивање горње радне температуре материјала.

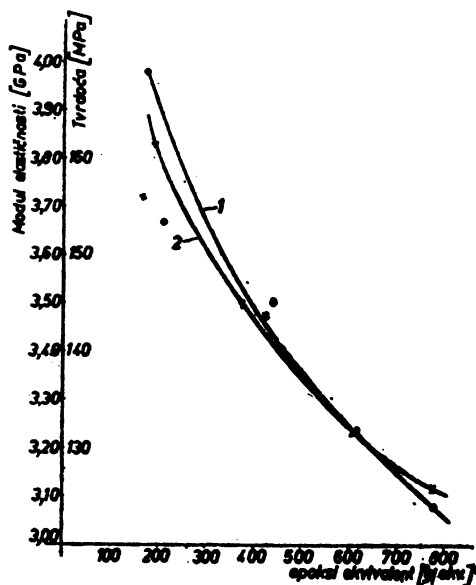
Механичка својства ових полимера испитивана су на собној температури. Зависност модула еластичности и тврдоће од епокси-еквивалента дата је на сл. 6.

Модул еластичности опада од око 4,0 GPa за најумреженији полимер, (епокси-еквивалент 170), до око 3,05 GPa за смолу са највећим епокси-еквивалентом (епокси-еквивалент око 800). Највећа вредност је добијена са комерцијалним чистим диглицидил-етром, добијеним дестилацијом, који би по саставу био приближан смоли 1. Међутим модул смоле 1 био је знатно нижи, што је највероватније узроковано већим садржајем хлора у смоли (око 1%). Распон модула није велики и износи око 20% рачунато на највећи модул. То се може објаснити чињеницом да у стакластом стању, далеко испод T_g (око 100°), умрежење нема знатнијег утицаја јер су сегменти иначе имобилизирани, па додатна имобилизација умрежавањем нема већег ефекта. На жалост, распон епоксидних еквивалената датих смола није велики те се не уочава асимптотско приближавање функције некој доњој вредности модула. На крутост (модул) узорка донекле утиче повећање густине узорка са повећањем умрежења али та зависност није посебно анализирана иако њен допринос постоји и у датој зависности модула.

Промена тврдоће са променом епокси-еквивалента слична је промени модула еластичности са променом епокси-еквивалента. То је и разумљиво пошто су ове две величине повезане, јер мерење тврдоће се састоји у мерењу деформације (при сабијању) при константном оптерећењу. Пошто је зависност деформације, ϵ , од оптерећења σ дата Hooke-овим законом, $\sigma = E\epsilon$, јасно је да ће у домену пропорционалности напона и деформације, ϵ зависити од модула E , при константном σ . То је посебно применљиво на материјале који немају изражена вискоеластична својства, као што су умрежени епоксиди. И у случају тврдоће, дакле, опажено је асимптотско приближавање некој коначној вредности при великим епокси-еквивалентима.

Отпорност на удар са савијањем међутим расте са порастом епокси-еквивалента (сл. 7). Отпорност на удар се може тумачити као способност материјала да апсорбује део енергије удара и да је дисипира у облику то-

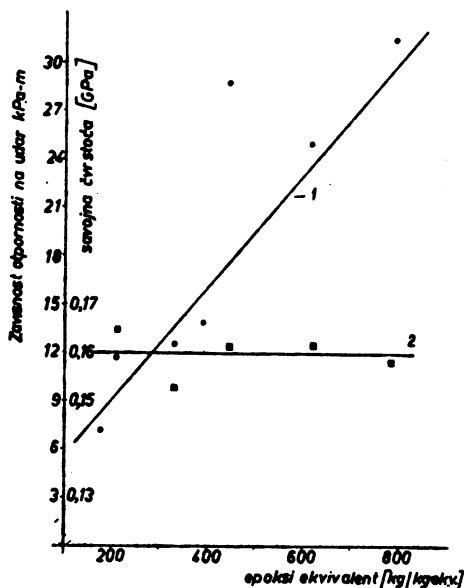
плоте. Уколико то није могуће, сву енергију ударца преузимају хемијске везе, и ако је она већа од енергије веза доћи ће до прелома. Мада је ово упрошћени модел понашања материјала, јер не узима у обзир дефекте у материјалу



Слика 6 Figure

Зависност модула еластичности и тврдоће од епокси-еквивалента

Dependence of the Young modulus and hardness on the epoxy equivalent



Слика 7 Figure

Зависност отпорности на удар и савојне чврстоће умрежене смоле од епокси еквивалента

Dependence of impact and flexural strengths on the epoxy equivalent

и друге факторе, показао се корисним за интерпретацију понашања полимера. Полимери који имају велику покретљивост сегмената могу да апсорбују велики део енергије. То је случај са полимерима у вискоеластичном стању код којих приликом удара долази до одмотавања молекулских клупка (уколико је време релаксације краће од времена удара). У стакломом стању важну улогу имају и секундарни релаксациони прелази, који се приписују ротацији мањих кинетичких јединица од сегмента. Код епоксидних смола у овом случају, само ова покретљивост има утицаја. Са повећањем степена умрежења расте степен имобилизације ланца и опада њихова способност апсорпције енергије. Релаксациона времена на собној температури су релативно дуга те је због тога отпорност на удар релативно мала, у поређењу са низом термопластичних материјала. Ипак, опажа се да са порастом дужине мрежног ланца у нашем случају отпорност на удар расте за око пет пута. Ово је важна чињеница са практичног становишта.

Савојна чврстоћа умрежених епоксида се међутим није мењала са повећањем умрежености (сл. 7). Да би се објаснио тај феномен треба узети у обзир да је чврстоћа функција јачине хемијских веза, јачине међумолекулских веза и дефеката у структури. Обзиром да су у случају епоксидних смола прва два утицаја слична код свих смола и да је број дефеката у мате-

ријалу био отприлике исти код свих узорака јер је расипање резултата било мало и у границама грешке мерења. Могуће је да је овај трећи фактор доминантан и да је одређивао савојну чврстоћу узорка.

ЗАКЉУЧАК

У посматраном подручју температура, од 20 до око 150° опажа се само један релаксациони прелаз код умрежених епоксида на око 120 — 140°, који је приписан прелазу у стакласто стање. Тачке Vicat су биле за око 10° ниже од опажених T_g .

Тачка прелаза у стакласто стање, одређена из диелектричних мерења, расла је са квадратним кореном степена умрежења.

Диелектрична константа је показивала нагли скок при прелазу из стакластог у вискоеластично стање.

Модул еластичности и тврдоћа су расли по сличној зависности са повећањем степена умрежења.

Отпорност на удар је линеарно расла са повећањем дужине мрежних ланаца (или опадала са повећањем умрежења).

Савојна чврстоћа се није мењала са повећањем умрежености што је приписано доминирајућем утицају дефеката на чврстоћу.

SUMMARY

EFFECT OF THE DEGREE OF CROSSLINKING ON PROPERTIES OF EPOXY RESINS

ZORAN S. PETROVIĆ and DŽEMAL MEŠIĆ

*Institute of Petrochemistry, Gas, Oil and Chemical Engineering, Faculty of Technology, University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, and *Energoinvest — IRCE, YU-71000 Sarajevo, Yugoslavia*

A series of five epoxy resins with different epoxy equivalents was synthesized and cross-linked with phthalic anhydride. Assuming that the number of crosslinks was proportional to the epoxy group content, or inversely proportional to the epoxy equivalent, an analysis of the effect of crosslink density on mechanical, electrical and physical properties was conducted. The glass transition temperature T_g , from dielectric measurements was shown to increase with the square root of the degree of crosslinking (epoxy group content). A modified Vicat point varied in a similar way with the degree of crosslinking but was for about 10°C lower than the T_g obtained from dielectric measurements. The variation of the relative dielectric constant, the modulus of elasticity, hardness, impact resistance and flexural strength with crosslink density was interpreted relative to the structural properties of polymers.

(Received 15 April 1981; revised 12 February 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Tager, „*Physical Chemistry of Polymers*“, Mir Publishers, Moscow 1978, str. 437—439.
2. L. R. G. Treloar, „*The Physics of Rubber Elasticity*“, Oxford University Press, Oxford 1958, str. 70—71.
3. A. J. Chompff, S. Newman, editors, „*Polymer Networks*“, Plenum Press, London 1971
4. H. Lee, K. Neville, „*Handbook of Epoxy Resins*“, McGraw-Hill Book Co., London 1967, str. 5—21
5. З. Петровић, Ц. Мешаћ, *Гласник Хем. друштва Београд* **44**, 719 (1979)
6. З. Петровић, Ц. Мешаћ, *Хем. Инд.* **34**, 246 (1980)
7. З. Петровић, Ц. Мешаћ, *Гласник Хем. друштва Београд* **45**, 273 (1980)
8. Реф. 4, стр. 6—12
9. З. Петровић, „*Експериментална хемија и технологија полимера*“, Институт за петрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет, Нови Сад 1979, стр. 281.

ESTIMATION OF THE SOLVENT EFFECTS ON HYDROGEN BONDS IN SOLUTIONS OF AN ORGANOSILOXANEDIOL

LJUBINKA J. BOGUNOVIĆ, MILISAV D. DRAGOJEVIĆ, SLOBODAN V. RIBNIKAR*
and UBAVKA B. MIOČ*

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O.Box 494, YU-11001 Belgrade,
and *Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 3 November 1981; revised 25 December 1981)

The solvent effect on the free and hydrogen-bonded silanol groups in solutions of tetramethyldisiloxane-1,3-diol (TMDD) in ketonic and ethereal type solvents was examined. On the basis of frequency shifts of the band of associated OH groups it was concluded that the influence of an inert solvent (CCl_4) on the hydrogen bond between TMDD molecules is the smallest, while this influence is the greatest in ketonic solvents, the ethereal ones taking an intermediate position. From the changes in the concentrations of associated TMDD, resulting from dilution in various solvents, an estimation of the hydrogen bond strengths was done. The results offer an explanation for the previously noticed differences in reactivity of TMDD in these solvents.

It is known that organosilanols are highly associated in the solid state and in concentrated solutions¹⁻³. We were interested in the solvent effect on the intermolecular hydrogen bonding in tetramethyldisiloxane-1, 3-diol (TMDD), that is, in the solvent effect on the free and hydrogen bonded silanol groups in the solution of TMDD in carbon tetrachloride, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, acetone and acetophenone. This investigation was undertaken in order to determine whether any evidence can be found for the rather great difference in reactivity of TMDD in these solvents⁴. The ratio of free to associated OH groups was followed by analysis of the infrared spectra of these solutions in the region between 4000 and 3000 cm^{-1} .

EXPERIMENTAL

Tetramethyldisiloxane-1,3-diol (TMDD) was synthesized from dimethyldichlorosilane and recrystallized from petroleum ether.⁵

The i.r. spectra of TMDD were recorded with a Perkin-Elmer 457 spectrophotometer using either the fluorolube mull technique or solutions in several chosen organic solvents. The concentration of the solutions as well as the cell thickness were varied in the appropriate ratio from 0.0026 to 3.00 cm, which enabled the following of the equilibrium of free OH groups $\rightleftharpoons$ associated OH groups. Carbon tetrachloride was used as the inert solvent for dilution.

The solvents were of a.r. grade purity and were thoroughly dried with molecular sieves before use.

RESULTS AND DISCUSSION

In the i.r. spectrum of solid TMDD in the region between 4000 and 3000 cm^{-1} only one broad band appears at 3200 cm^{-1} (Fig. 1, a) which points to the existence of strong hydrogen bonding in this compound. The solutions of TMDD in carbon tetrachloride exhibit in the OH stretching region two bands, a sharp one at 3698 cm^{-1} , and a very broad one at 3320 cm^{-1} , as seen in Fig. 1, spectra b-e.

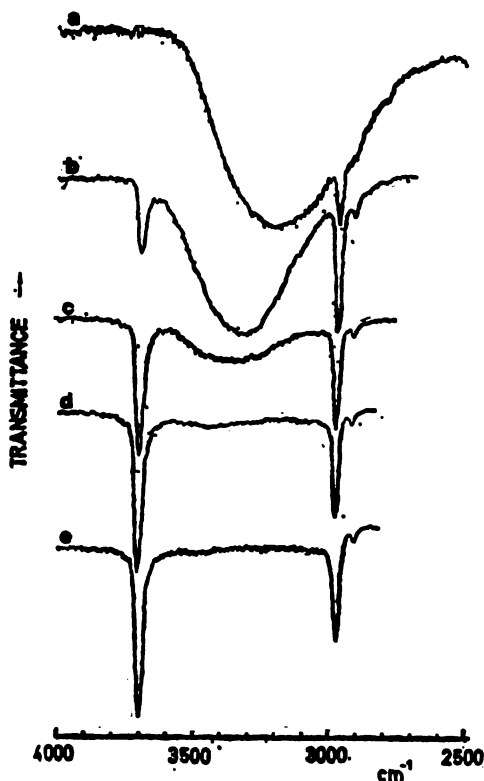


Fig. 1. IR spectra of tetramethyldisiloxane-1,3-diol (TMDD) a. Solid TMDD in fluorolube, b. Saturated solution in carbon tetrachloride ($d=0.46$ mm), c. Solution in carbon tetrachloride ($c=0.0477\%$; $d=2.74$ mm), d. Solution in carbon tetrachloride ($c=0.0129\%$; $d=10$ mm), e. Solution in carbon tetrachloride ($c=0.0043\%$; $d=30$ mm).

The broad absorption band at 3320 cm^{-1} corresponds undoubtedly to associated OH bonds of TMDD which are engaged intermolecularly.

The position of the band of the free OH group as well as the band of the associated OH groups of TMDD in the solid state, carbon tetrachloride, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, acetone and acetophenone solutions is given in Table I.

Proceeding from the fact that there is a shift of the band maximum of the associated OH bond to higher frequencies in all solutions of TMDD, it can be

TABLE I. The OH stretching frequencies of TMDD in the solid state and in various solvents

Position of OH bands in spectrum, cm ⁻¹	Solvent					
	Solid TMDD	Carbon tetra- chloride	Tetra- hydro- furan	1,4-Dioxane	Acetone	Aceto- phenone
Free	—	3698	3685	3680	3690	3695
Associated	3200	3320	3390	3420	3480	3500

supposed that in these solvents the basic hydrogen bond of the associate weakens on account of the interaction of the solvent and the silanol through the hydrogen atom which is not engaged in hydrogen bonding.

On the basis of the position of the band of the associated OH groups (Table I) it can be noticed that the influence of the inert solvent on the basic hydrogen bond in reference to the spectrum of the solid sample is the smallest, it is somewhat greater in ethereal solvents, while it is the strongest in ketonic solvents.

It could be assumed that in the solution of TMDD in organic solvents, especially in ketones, besides the existing hydrogen bond between the TMDD molecules, a new hydrogen bond forms between the solvent oxygen atom and the hydrogen atom of the associate which is not engaged in hydrogen bonding. In the spectra of the solutions the interaction of TMDD with the solvents may be seen also by a slight broadening of bands characteristic of the ethereal and ketonic bands in the region of 1700 cm⁻¹. The broadening is more expressed with the solvents of the ketonic type.

In order to obtain more information about the monomer — associate equilibrium, the i.r. spectra of TMDD in carbon tetrachloride, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, acetone and acetophenone were recorded in the range between 4000 and 3000 cm⁻¹ and the areas of the bands in this region were determined.

From the spectra of the most concentrated solutions of TMDD, where no bands of the monomer are detectable, the proportionality constant for the derivation of the molar absorption coefficient of the „dimer“ was obtained. Its value was found to be $(22.91 \pm 0.46) \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in ethereal solvents, and $(19.52 \pm 1.32) \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in ketonic solvents. This enabled a calculation of the concentrations of both the monomer and the associated part in all solutions, taking the associate as a dimer only. From the concentrations of the monomer it was possible to calculate the proportionality constant for the derivation of the molar absorption coefficient of the monomer. The equilibrium constants for the reaction $\text{dimer} \rightleftharpoons 2 \text{ monomers}$ follow from these data. They are given in Table II. It is readily seen that, despite the rather great scatter of data, the constants in the ketonic solvents are for an order of magnitude greater compared to the ethereal solutions.

The change of the concentration of the associated complex of TMDD in various solvents with dilution (Fig. 2) and the equilibrium constants point to the fact that the weakening of hydrogen bonds with dilution is faster in ketones than in ethers and carbon tetrachloride, which is in agreement with the position of the band of the associated OH groups in the i.r. spectrum. The weakening of the hydrogen bond is slower and less pronounced in ethereal solutions of TMDD with dilution as it can be seen in Fig. 2. These results confirm also the fact that the hydrogen bond is better preserved in ethereal solvents, contributing to the

TABLE II. Band intensity changes, dimer and monomer concentrations, and dimer-monomer equilibrium constants (S — band area, K — equilibrium constant)

Solvent	Concentration of the solution (mol dm ⁻³)	S_{OHase}	S_{OHfree}	Concentration of the dimer (10 ³ mol dm ⁻³)	Concentration of the monomer (10 ³ mol dm ⁻³)	$K \times 10^3$	$\bar{K} \times 10^3$
Carbon tetrachloride	0.0274	24.95	1.74	26.13	1.29	0.06	
	0.0045	8.32	3.99	1.43	3.07	6.6	
	0.0012	1.36	4.79	0.064	1.17	21	
	0.0004	0.72	5.52	0.011	0.40	14	
Tetrahydrofuran	0.2456	16.07	0.0	245.6	—	—	4.0 ± 0.5
	0.0688	12.13	0.63	52.95	15.81	4.7	
	0.0153	9.20	0.77	8.92	6.36	4.5	
	0.0025	5.19	2.36	0.83	1.68	3.4	
	0.0007	3.00	3.99	0.13	0.56	2.4	
	0.0002	0.69	5.72	0.010	0.22	4.8	
1,4-Dioxane	0.2857	17.96	0.0	285.7	—	—	5.5 ± 1.3
	0.0800	14.92	0.50	65.11	14.88	3.4	
	0.0178	9.48	1.12	9.20	8.58	8.0	
	0.0029	6.69	2.01	1.07	1.85	3.2	
	0.0008	1.38	2.20	0.060	0.74	9.1	
	0.0003	1.18	4.32	0.017	0.25	3.7	
Acetone	0.2185	11.84	0.0	218.5	—	—	10.7 ± 1.8
	0.0586	8.05	0.71	42.49	16.07	6.1	
	0.0126	4.11	0.90	4.68	7.94	13.5	
	0.0021	1.33	1.48	0.248	1.83	13.5	
	0.0006	0.59	1.52	0.030	0.54	9.7	
Acetophenone	0.2843	13.45	0.0	284.3	—	—	32.0 ± 5.4
	0.0762	6.76	0.60	35.73	40.49	46	
	0.0164	4.59	0.83	5.22	11.20	24	
	0.0027	0.96	1.39	0.180	2.52	35	
	0.0007	0.45	1.46	0.023	0.72	23	
	0.0002	0.0	1.49	0.00	0.2	—	

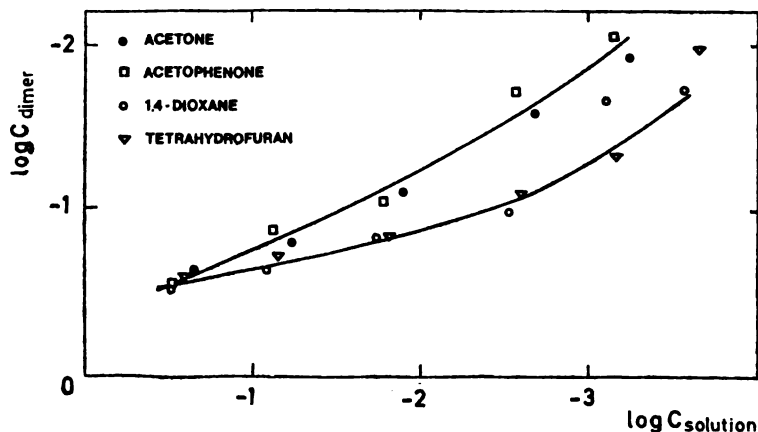


Fig. 2. Change in the concentration of the associated complex in ethereal and ketonic solvents as a function of solution concentration

reduced reactivity of the silanol group in ethers in the reaction of condensation⁴. It can be supposed also that the interaction by hydrogen bonds between TMDD molecules in ketonic solvents is weaker than the interaction which exists in the solid state. By adding the inert solvent (CCl_4) to the solution of TMDD in ketones this interaction is being disturbed so that the process of dissociation in these cases is faster compared to the ethereal solutions where the associated structure of TMDD is still maintained to a greater extent.

CONCLUSION

On the basis of the results of the analysis of infrared spectra of TMDD in the solid state and in the solutions of carbon tetrachloride, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, acetone and acetophenone it can be concluded that there is a solvent shift of the band of the associated OH groups to higher frequencies. This influence is more pronounced in ketonic solvents, meaning that the hydrogen bond in TMDD weakens in ketonic solvents to a greater extent than in the ethers.

The change of the concentrations of the associate and the monomer in various solvents with dilution, as well as the equilibrium constants for different solvents confirm the fact that the hydrogen bond is better preserved in ethereal solvents contributing to the reduced reactivity of the silanol groups in the reaction of condensation.

Acknowledgement. The authors acknowledge the partial financial support of the Research Fund of the S.R. of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ УТИЦАЈА РАСТВАРАЧА НА ВОДОНИЧНУ ВЕЗУ У РАСТВОРИМА ОРГАНОСИЛОКСАНДИОЛА

ЉУВИНКА Ј. БОГУНОВИЋ, МИЛОСАВ Д. ДРАГОЈЕВИЋ, СЛОВОДАН В. РИБНИКАР*
и УБАВКА Б. МИОЧ*

*Технолошко-материјалски факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд, и *Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, бр. 550, 11001 Београд*

Испитиван је утицај органских растварача на садржај „слободних” и „асоцираних” ОН група тетраметилдисиоксан-1,3-диола (TMDD) у раствору. На основу положаја траке вибрације „асоциране” ОН групе у различитим случајевима уочава се да је утицај инертног растварача на основну водоничну везу између молекула TMDD у односу на спектар чврстог узорка најмањи, док је тај утицај највећи код растварача кетонског типа. На основу промене концентрације асоцираног комплекса са разблажењем у различитим органским растварачима, као и вредностима константи равнотеже за реакцију: $D \rightleftharpoons 2 M$ за изабране раствараоче испитивана је јачина водоничне везе.

(Примљено 3. новембра 1981; ревидирано 25. децембра 1981)

REFERENCES

1. K. Damm, W. Noll, *Kolloid Z.* **188**, 97 (1958)
2. W. T. Grubb, R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2230 (1953)
3. M. Kakudo, P. N. Kasai, T. Watase, *J. Chem. Phys.* **21**, 1894 (1953)
4. M. D. Dragojević, Lj. J. Bogunović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 183 (1981)
5. G. R. Lucas, R. W. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5225 (1952).

INVESTIGATION OF FLUORIDE COMPLEXES OF ALUMINIUM IN WATER — ETHANOL SYSTEMS

MAGDALENA R. TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ and DRAGAN S. VESELINOVIĆ*

*Institute for Technology of Nuclear and Other Raw Materials, P.O.Box 390, YU-11001 Belgrade
and *Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 28 December 1981)

An investigation of aluminium — fluoride complexes in ethanol/water solutions was done by potentiometry at a pH of 5 in presence of an acetate buffer, at 23°C. The total salt concentrations varied from 1.5 to 0.25 mol/dm³. The concentration of fluoride ions was measured with an ion specific electrode. The average number of fluoride ions complexed per aluminium ion was found to depend on the concentration of EtOH in the solution. Its value varies from 4 to 6. The stability constants of the complexes for the solutions of 0, 25, 50 and 75 per cent of EtOH were calculated.

The fluoride ion-selective electrode is frequently used for investigation of metal-fluoride complexes because it enables a direct determination of the free fluoride activity. The aluminium — fluoride complexes in aqueous solution have been studied by many authors¹⁻³.

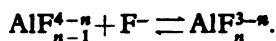
Baumann⁴ reported the titration of aluminium with fluoride in the water — ethanol medium, and a similar method has been used for determination of aluminium in quartz sand and silicate ores⁵. As a consequence of this work it was thought of interest to use the fluoride ion-selective electrode to determine the conditional stability constants of the aluminium — fluoride complexes in the medium used for the titration.

CALCULATIONS

The average number of fluoride ions bound per aluminium ion, n , can be calculated from the expression:

$$n = \frac{m_F - [F^-]}{m_{Al}}$$

where m_F and m_{Al} are the total concentrations of fluoride and aluminium respectively, $[F^-]$ is the concentration of free fluoride, which can be determined from the titration curve. The complex formation reaction can be generalized as



The successive formation constants² are

$$K_n = [\text{AlF}_n^{3-n}] / [\text{AlF}_{n-1}^{4-n}] [\text{F}^-]$$

and can be calculated according to the graphical method of King and Gallager¹ using a linear equation of the type:

$$Y = K_i X + K_i K_{i+1}$$

where

$$Y = \frac{\sum_{n=0}^{n=i} (\bar{n} - n) [\text{F}^-]^{n-i-2} K_0 \cdots K_n}{(a + i - \bar{n}) [\text{F}^-]}$$

$$X = \frac{i + 1 - \bar{n}}{(2 + i - \bar{n}) [\text{F}^-]}$$

and $K_0 = 1$, $i = 1, 2, \dots, n$.

A plot of Y versus X is a straight line, with the slope of K_n .

EXPERIMENTAL

All chemicals used were of reagent grade quality. A 0.1 mol/dm³ (M) sodium fluoride solution was prepared by direct weighing of the salt previously dried at 120°, and was stored in a polyethylene bottle. The aluminium nitrate solution (0.1M) was prepared by dissolving 99.995% pure aluminium wire. An acetate buffer was prepared by dissolving 120 ml of acetic acid and 540 g of sodium acetate trihydrate in demineralized water and diluting to 1 litre.

A Beckman 36000 fluoride electrode with a 39170 saturated calomel electrode were used with a Beckman Expandomatic pH-meter.

Fifty ml of 10⁻³M sodium fluoride were titrated with 0.05 M aluminium nitrate, both solutions having the same concentration of background electrolyte and ethanol, and the same pH. The potential was measured after each addition of the aluminium solution (0.02–0.2 ml increments).

RESULTS AND DISCUSSION

Series of aqueous standard solutions of fluoride in the concentration range from 10⁻⁶ to 10⁻³M were prepared in the acetate buffer so that the total concentration of the buffer components was 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 and 1.5 M. The buffer concentration was used as an indirect measure of the ionic strength, because we could not determine accurately the degree of dissociation of the buffer system, especially when ethanol was also present, the dissociation then being considerably lower owing to the change in the dielectric constant. Corresponding series of fluoride standards in the same range of concentrations were prepared, containing 25, 50 and 75% of ethanol. Figure 1 shows the effect of buffer and ethanol concentrations on the calibration curves. The displacements of the lines are due to the change in solubility of lanthanum fluoride in the different media as well as to

the change in the activity coefficient of the fluoride ion, which depends on the ionic strength of the solution. The deviation from linearity at fluoride concentrations below $10^{-5}M$ is caused by the interference anion of the supporting electrolyte⁶.

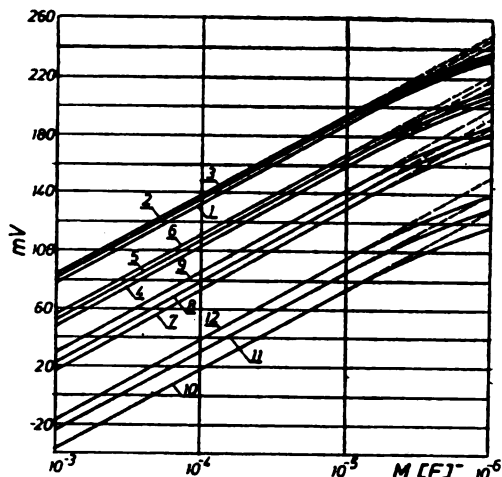


Fig. 1. Standard curves of fluoride in acetic buffer: 1. 0.25M, Water solution; 2. 0.50M, Water solution; 3. 0.75M, Water solution; 4. 0.25M, 25% EtOH; 5. 0.50M, 25% EtOH; 6. 0.75M, 25% EtOH; 7. 0.25M, 50% EtOH; 8. 0.50M, 50% EtOH; 9. 0.75M, 50% EtOH; 10. 0.25M, 75% EtOH; 11. 0.50M, 75% EtOH; 12. 0.75M, 75% EtOH

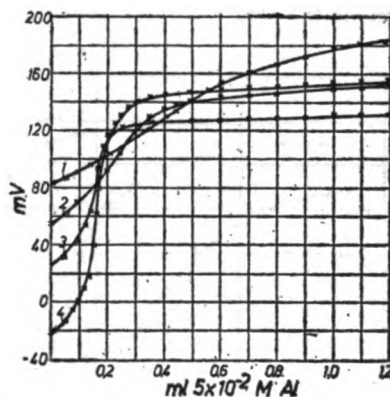


Fig. 2. Titration curves in 0.50 M acetic solution: 1. Water solution; 2. 25% EtOH; 3. 50% EtOH; 4. 75% EtOH

The pH value of these solutions was 5, so the OH^- concentration was lower than $10^{-7}M$ and did not affect the potential of the fluoride electrode. The H^+ concentration was $10^{-5}M$, so the fluoride concentration in the form of HF and HF_2^- was negligible⁷.

Since pH 5 was used, we considered all changes in the electrode response as related to the formation of aluminium complexes with fluoride. When a fluoride solution of known concentration is titrated with a standard solution of aluminium (both reagents having the same pH and total concentration of salts and ethanol) the concentration of free fluoride decreases owing to the formation of AlF_3^{3-n} complexes. Under these conditions⁸⁻¹⁰ the hydrolysis of aluminium can be neglected.

Figure 2 presents titration curves for the media investigated, at a total salt concentration of 0.5 M. The curves show a very indistinct inflection point for aqueous solutions, the potential jump becoming much more distinct with increasing ethanol concentration, because the stability of the complexes increases with decrease in the dielectric constant of the solution ($D=65.02$ for 25% of EtOH, 51.75 for 50% and 38.47 for 75%)¹¹.

Figure 3 presents the formation curves for the aluminium fluoride system at a total salt concentration of 0.5 M in solutions containing increasing amounts

of ethanol. It is evident from these curves that complexes with four ligands are formed in aqueous solutions; in 25% EtOH n rises up to 4.4 showing an existence of complexes with five ligands. In 50% and 75% EtOH solutions n rises up to 6 indicating the presence of complexes with six ligands.

Figure 4 shows the graphical calculation of the stability constant K_6 in the system $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$, containing 75% EtOH in solution at the total salt concentration of 0.5 M.

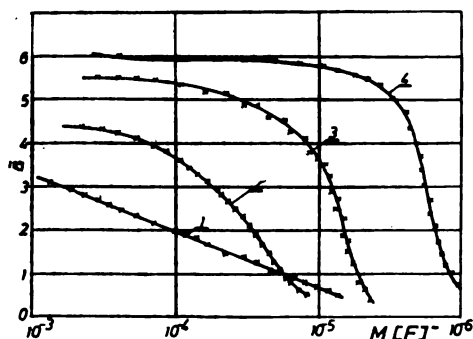


Fig. 3. The average number of fluorides complexed per aluminium: 1. Water solution; 2. 25% EtOH; 3. 50% EtOH; 4. 75% EtOH

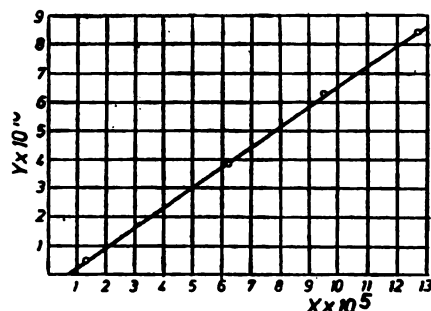


Fig. 4. Graphical evaluation of K_6 (75% EtOH, 0.5M):

$$X = \frac{6 - \bar{n}}{(7 - \bar{n}) [\text{F}^-]}$$

$$Y = \frac{\sum_{n=0}^{n=5} (\bar{n} - n) K_1 \cdots K_n}{(7 - \bar{n}) K_1 \cdots K_6}, \quad K_6 = 6.97 \times 10^4$$

TABLE I. Stability constants of $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ in water solution of acetic buffer; pH 5.0; $D=79.26$; at 23°C.

Total conc. of salts, M	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$
0.25	6.23 ± 0.05	4.37 ± 0.06	3.80 ± 0.05	2.70 ± 0.07
0.50	6.01 ± 0.06	4.13 ± 0.08	3.66 ± 0.05	2.62 ± 0.08
0.75	5.93 ± 0.06	4.00 ± 0.06	3.56 ± 0.05	2.49 ± 0.08
1.00	5.65 ± 0.08	3.81 ± 0.04	3.23 ± 0.07	2.02 ± 0.09
1.50	5.02 ± 0.09	3.30 ± 0.08	2.82 ± 0.09	1.90 ± 0.09

TABLE II. Stability constants of $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ in water solution, different electrolyte

$\log K$	This work	Ref. 1	Ref. 8	Ref. 9
$\log K_1$	6.01	6.16	6.08	6.04
$\log K_2$	4.13	5.05	4.93	5.10
$\log K_3$	3.66	3.91	3.68	4.01
$\log K_4$	2.62	2.70	2.50	3.67

TABLE III. Stability constants of $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ in 25% EtOH solution $D=64.02$, at 23°C

Total conc. of. salts, M	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$
0.25	6.22 ± 0.04	5.10 ± 0.04	4.85 ± 0.05	4.17 ± 0.06	3.38 ± 0.05
0.50	6.06 ± 0.05	4.78 ± 0.06	4.37 ± 0.04	4.04 ± 0.07	3.22 ± 0.06
0.75	5.85 ± 0.06	4.58 ± 0.07	4.11 ± 0.07	3.82 ± 0.07	2.98 ± 0.05

TABLE IV. Stability constants of $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ in 50% EtOH solution $D=51.75$, at 23°C

Total conc. of salts, M	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
0.25	6.17 ± 0.04	5.97 ± 0.03	5.83 ± 0.04	4.98 ± 0.05	4.80 ± 0.06	4.45 ± 0.05
0.50	6.02 ± 0.06	5.58 ± 0.05	4.57 ± 0.06	4.88 ± 0.06	4.68 ± 0.07	4.29 ± 0.08
0.75	5.89 ± 0.06	5.71 ± 0.06	5.32 ± 0.05	4.59 ± 0.06	4.42 ± 0.08	4.08 ± 0.07

TABLE V. Stability constants of $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ in 75% EtOH solution $D=38.47$ at 23°C

Total conc. of salts, M	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
0.25	6.16 ± 0.06	6.45 ± 0.04	6.18 ± 0.03	6.08 ± 0.04	5.81 ± 0.03	4.99 ± 0.04
0.50	5.98 ± 0.07	6.38 ± 0.05	6.11 ± 0.05	6.00 ± 0.05	5.61 ± 0.04	4.84 ± 0.04
0.75	5.80 ± 0.07	5.95 ± 0.05	5.90 ± 0.06	5.80 ± 0.06	5.32 ± 0.04	4.51 ± 0.05

Table I presents $\log K$ values in aqueous medium calculated for five different „total salt concentrations“. It is evident from Table I that the change of the „total salt concentration“, which is directly proportional to the ionic strength, is inversely proportional to the change of $\log K$. The same phenomenon is observed in all the systems investigated in both aqueous and ethanol solutions.

Table II presents values of $\log K$ in the acetic buffer at the „total salt concentration“ of 0.5 M (our data) as compared with literature data in 0.5 M NH_4NO_3 and KNO_3 electrolytes. As it can be seen from Table II, fairly good conformities are obtained.

Tables III, IV and V successively show the $\log K$ values calculated, according to the above method, for the solutions containing 25, 50 and 75% EtOH, respectively.

The stability constants increase with increasing percentage of EtOH in solution, thus enabling the existence of higher complexes (with a greater number of ligands).

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ ФЛУОРИДНИХ КОМПЛЕКСА АЛУМИНИЈУМА У СИСТЕМУ ВОДА—ЕТАНОЛ

МАГДАЛЕНА Р. ТОМАШЕВИЋ-ЧАНОВИЋ и ДРАГАН С. ВЕСЕЛИHOVIЋ*

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, и.и. 390, 11001 Београд
и *Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду, и.и. 550, 11001 Београд

Испитивање алуминијум-флуоридних комплекса вршено је потенциометријски у срединама са различитим односом воде и етанола, на $pH=5$, у присуству ацетатног пуфера при укупним концентрацијама соли: 1,5, 1,0, 0,75, 0,5 и 0,25 М, на температури 23° . Концентрација флуоридних јона у раствору мерена је флуоридном јон-селективном електродом. Одређен је број флуоридних јона везаних са алуминијумом у комплекс. Овај број се мења од 4 до 6 у зависности од концентрације етанола у раствору. Одређене су константе стабилности комплекса у води и срединама са 25, 50 и 75% етанола.

(Примљено 28. децембра 1981)

REFERENCES

1. E. L. King, P. K. Gallager, *J. Phys. Chem.* **63**, 1073 (1959)
2. E. Bauman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3155 (1969)
3. R. P. Agarwal, E. C. Moreno, *Talanta* **18**, 873 (1971)
4. E. Bauman, *Anal. Chem.* **42**, 110 (1970)
5. M. Tomašević-Čanović, D. Pupezin, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 219 (1979)
6. F. M. Hall, S. J. Slater, *Australian J. Chem.* **21**, 2663 (1969)
7. A. M. Bond, T. A. O'Donnell, *J. Electroanal. Chem.* **28**, 137 (1970)
8. A. Homila, R. O. James, *Anal. Chem.* **48**, 776 (1976)
9. S. Lacroix, *Ann. Chim. (Paris)* **4**, 5 (1949)
10. G. Bobeshko, V. P. Roze, V. A. Khalizova, *Zh. Anal. Khim.* **34**, 507 (1979)
11. I. Kolthoff and P. J. Elving, ed., „*Treatise on Analytical Chemistry*“, Part I, Vol. 1,4, Interscience, New York 1957.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

СТАМЕНКА М. РАДИЧ

*Институт технических наук Сербской академии наук и искусств,
11000 Белград, Югославия*

(Поступило в редакцию 16 февраля 1982)

Исследовано спекание $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ трех различных составов. Содержание Bi_2O_3 при этом составляло 1,7, 3,6 и 7,7 моль. %. Все составы принадлежат неисследованной области диаграммы состояния $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Установлено, что в ходе процесса спекания образуется соединение типа $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$, влияющее на механизм процесса.

Исследование спекания чистой окиси кадмия было предметом изучения многих исследователей¹⁻⁵. При этом показано, что преобладающим механизмом процесса являются диффузия по границам зерен и объемная диффузия. Исследуя спекание Bi_2O_3 ⁶ нами установлено, что макрокинетика процесса в моноклинной области (ниже 1000 К) характеризуется логарифмической зависимостью плотности от времени.

Процесс спекания в качестве технологического процесса использован для получения образцов системы $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ с целью исследования температурной зависимости электрического сопротивления данной системы⁷. Спекание проводилось при 1123 К, что значит — это было спекание в присутствии жидкой фазы, поскольку температура процесса была выше точки плавления Bi_2O_3 ⁸.

До сих пор диаграмма состояния системы $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ исследована в области 0 — 80 моль. % CdO ⁹. В данной работе нами проведено исследование спекания в системе $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ при чем содержание Bi_2O_3 было ниже 20 моль. %.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования системы $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ использованы аналитически чистые порошки этих окислов. Среднее значение зерен обоих порошков составляло 5 мкм.

Нами исследовано спекание трех составов системы (табл. I).

ТАБЛИЦА I. Состав и плотность прессовок $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

Состав	моль. %		Плотность, 10^{-3}кг/см^3
	CdO	Bi_2O_3	
КБ-1	98,3	1,7	5,41
КБ-2	96,4	3,6	5,22
КБ-3	92,3	7,7	5,11

Прессование смеси порошков проводилось под давлением 250 МПа. Плотность прессовок приведена в табл. I.

Спекание прессовок всех трех составов проводилось при 873, 923 и 973 К в течение 10 — 120 минут на воздухе. Ход процесса спекания контролирован относительным изменением объема в зависимости от температуры и времени. Полученные данные приведены в таблице II.

ТАБЛИЦА II. Относительное изменение V/V_0 объема в течение спекания системы

Состав	Т(К)	В р е м я (мин)				
		10	15	30	60	120
КБ-1	873	0	0	0	0	0
	923	0,007	0,015	0,042	0,080	0,110
	973	0,139	0,155	0,185	0,207	0,221
КБ-2	873	0	0	0,008	0,011	0,019
	923	0,032	0,092	0,118	0,166	0,202
	973	0,216	0,231	0,255	0,269	0,271
КБ-3	873	0	0,004	0,015	0,043	0,094
	923	0,080	0,150	0,217	0,259	0,290
	973	0,282	0,298	0,305	0,307	0,310

Для изучения микроструктурных изменений в ходе процесса спекания проведены шлифование, полирование и химическое травление образцов. Последнее проводилось при помощи 0,5%-ной H_2SO_4 . Характеристические микроструктуры представлены на рис. 1.

Фазовые изменения в процессе спекания исследуемых образцов изучались на дифрактометре „Дрон — 0,5“ с $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$ -излучением. При этом установлено, что с повышением температуры спекания количество $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и соединения $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$ увеличивается. То же самое, но только в меньшей степени обнаружено и с увеличением продолжительности спекания. Количество соединения $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$ увеличивается и с увеличением содержания Bi_2O_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные (табл. II) показывают, что ниже 923 К усадка образцов КБ—1 не происходит, в то время как этот процесс происходит при всех температурах, если это составы КБ—2 и КБ—3. Учитывая при этом и рентгеноструктурные, т.е. микроструктурные исследования оказывается, что в течение нагрева исследуемых составов на самом деле имеет

место реакционное спекание, но начало реакции зависит как от условий спекания, так и от концентрации исходных компонентов.

Формально-кинетический анализ экспериментальных данных также в согласии с предыдущим заключением. Кинетику процесса спекания в самом общем случае описывает пропорциональность $V/V^\circ \sim t^n$, где n — характеристический параметр процесса. Анализ наших экспериментальных данных с этой точки зрения показывает, что в зависимости от состава, т.е. температуры и времени спекания (табл. III) значения этого параметра могут быть следующие: 1, $1/3$ и $2/5$.

ТАБЛИЦА III. Значения характеристического параметра спекания

Состав	T(K)	Временной интервал (мин.)			
		10—15	15—20	30—60	60—120
КБ—1	873	—	—	—	—
	923	1	1	1	$1/3$
	973	$2/5$	$2/5$	$2/5$	$2/5$
КБ—2	873	—	—	1	1
	923	1	$1/3$	$1/3$	$1/3$
	973	$2/5$	$2/5$	$2/5$	$2/5$
КБ—3	873	—	1	1	1
	923	1	$1/3$	$1/3$	$1/3$
	973	$2/5$	$2/5$	$2/5$	$2/5$

Пинес¹⁰ теоретически показал, что в случае $n=1$ осуществляется выход пор из спекаемой системы. По Коублу¹¹ значение $n=1/3$ характеризует процесс спекания в случае, когда преобладающим механизмом процесса является диффузия по границам зерен. При $n=2/5$ преобладающим механизмом, согласно Кингери и Бергу¹², является объемная диффузия.

С такого аспекта можно предположить, что концентрация Bi_2O_3 в составе КБ—1 такая, что не имеет существенного влияния на спекание CdO и таким способом процесс спекания происходит благодаря, в первую очередь, большому числу контактов между частицами CdO . Оттуда значение n должно быть равно 1.

В составе КБ—2 происходит видная реакция в твердом состоянии и образование соединения $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$, что особенно выразительно при температуре 973 К, которая, согласно диаграмме состояния⁹, является предельной для появления жидкой фазы. Можно предположить, что при этом происходит облегчение транспорта массы по границам зерен¹¹.

Учитывая, что в составе КБ—3 достаточное количество Bi_2O_3 и каждое зерно CdO окружено этим окислом (рис. 1). Поэтому транспорт массы в процессе спекания КБ—3 будет осуществляться при помощи объемной диффузии через продукт $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$. Можно принять, что это одновременно преобладающий процесс спекания.

Необходимо подчеркнуть, что в ходе процесса спекания состава КБ—3 при 973 К уже 10 минут после начала нагрева достигается практически теоретической плотности, что может иметь практическое значение для получения плотной керамики.

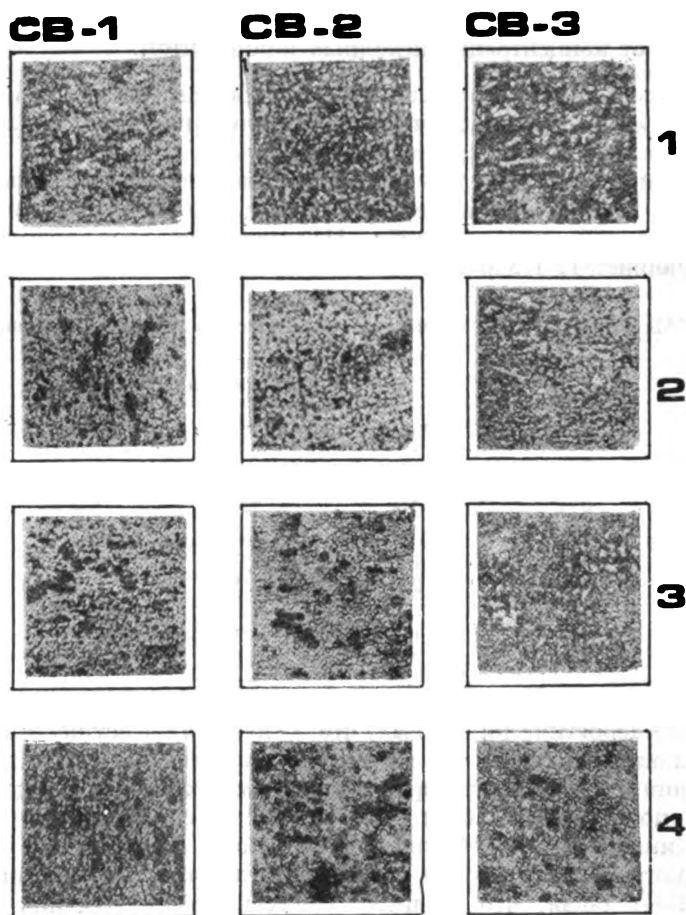


Рис. 1. Микроструктура спеченных образцов системы $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (1. $T_s=873 \text{ K}$, $t_s=120 \text{ мин.}$: 2. $T_s=923 \text{ K}$, $t_s=120 \text{ мин.}$: 3. $T_s=973 \text{ K}$, $t_s=10 \text{ мин.}$, 4. $T_s=973 \text{ K}$, $t_s=120 \text{ мин.}$) (увеличение $200\times$).

Благодарность. Автор благодарит В. Петровича и И. И. Тимофееву за помощь, оказанную при проведении экспериментальной работы.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ СИНТЕРОВАЊА У СИСТЕМУ $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

СТАМЕНКА М. РАДИЋ

Институт техничких наука Српске академије наука и уметности, 11000 Београд

Проучавано је синтеровање $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$, при чему је садржај Bi_2O_3 био мањи од 10 mol % (1,7, 3,6 и 7,7 mol %). Састави $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ припадају неистраженој области истоименог система. Рендгеноструктурном анализом утврђено је да током синтеровања настаје једињење $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$, док је микроструктурна анализа показала да су зрна CdO једино у случају највишег садржаја Bi_2O_3 била опкољена овим оксидом. Утврђено је да је кинетика синтеровања у испитиваном систему у области температура 873 — 973 K пропорционална са t , $t^{1/3}$ и $t^{2/5}$, сагласно растућој концентрацији Bi_2O_3 . На основу тога и на основу резултата структурних испитивања може се закључити да механизам синтеровања зависи од степена реакције полазних компонената, односно од количине новонастале фазе.

(Примљено 16. фебруара 1982)

SUMMARY

A STUDY OF SINTERING OF THE $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ SYSTEM

STAMENKA M. RADIĆ

Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

The sintering of the $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ system was studied, with contents of Bi_2O_3 below 10 mol %, a region where data on it are lacking. By X-ray structural analysis it was established that during sintering a compound $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$ is formed, while microstructural analysis showed that, only in the case of the highest content of Bi_2O_3 , were the grains surrounded by this oxide. It was established that the sintering kinetics of the analysed system, in the temperature range 875—973 K, is proportional to t , $t^{1/3}$, $t^{2/5}$, respective to the growing Bi_2O_3 content. Taking this, and the results of structural studies into account, it can be inferred that the mechanism of sintering depends on the degree of the reaction of the initial components, i.e. on the amount of the newly formed phase.

(Received 16 February 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Wright, *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 350 (1951)
2. H. J. Engel, *J. Elektrochem.* **60**, 905 (1956)
3. R. Haul, D. Just, *J. Appl. Phys.* **33**, 487 (1962)
4. M. M. Ristić, S. M. Stojiljković, A contribution to study of recovery process of disperse CdO, in „*Sintering — New Developments*“, Elsevier, Amsterdam 1979, pp. 145—149
5. V. Petrović, M. M. Ristić, *Metallography*, **13**, 319 (1980)
6. V. Petrović, I. I. Timofeeva, S. M. Radić, M. M. Ristić, *The Bulletin of the Bismuth Institute*, No 27, 4 (1980)
7. M. Wada, M. Aoki, Y. Iida, *Japan J. Appl. Phys.* **9**, 327 (1970)
8. Н. А. Торопов, В. Барзаковский, И. А. Бондарь, Ю. П. Удалов, „*Диаграмма состояния силикатных систем*“, том. 2, Наука, Ленинград 1970
9. В. А. Кутвицкий, А. В. Косов, В. М. Соринов, Т. И. Корячина, *Неорг. матер.* **11**, 2190 (1975)
10. Б. Я. Пинес, „*Очерки по металлофизике*“, изд. Харьк. ун-та, Харьков 1961
11. R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 55 (1958)
12. W. D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.* **28**, 1205 (1955).

NOTE - БЕЛЕШКА

THE IONIZATION POTENTIAL OF THE AuLi MOLECULE AND THE BINDING ENERGY OF THE AuLi⁺ ION

DRAGAN KOVAČ, MIOMIR VELJKOVIĆ, MIODRAG MILETIĆ and
KIRO F. ZMBOV

Laboratory of Physical Chemistry, The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 7 December 1981)

Abstract. Gaseous AuLi molecules were produced by heating a mixture of Au+Li₂O in a Knudsen cell at 1690 K. The ionization potential of AuLi was determined by the electron impact method as $IP(\text{AuLi}) = 7.53 \pm 0.10$ eV. The calculated binding energy of the molecular AuLi⁺ ion was found to be $D_0(\text{Au-Li}^+) = 0.77 \pm 0.10$ eV.

★

The AuLi molecule has been recently identified in mass spectrometric Knudsen-cell studies¹ and its spectroscopic properties have been investigated by the matrix-isolation method². While these studies gave informations on the dissociation energy and vibrational frequencies of the molecule, its ionization potential is still uncertain. Since reliable data on the ionization potentials of the diatomic molecules are of considerable interest for the development of quantum mechanical calculations of the dissociation energies of these molecules, it seemed worthwhile to report here the results of measurements of the ionization potential of the AuLi molecule.

The measurements were made with a 90° sector, 20 cm radius-of-curvature, single-focusing mass spectrometer, with a Nier-type ion source and equipped with a Knudsen cell arrangement. A molecular effusion beam containing AuLi (along with other molecular species) was generated by heating a mixture of Au + Li₂O in a thorium liner placed in a molybdenum Knudsen cell at 1690 K. More detailed description of the experimental arrangement and the method of recording the ionization efficiency curves was given previously³.

The ionization thresholds were evaluated from the experimental ionization efficiency curves by the Extrapolated Voltage Difference (EVD) method⁴, using the ionization potential of Au as a reference standard. The precision

and accuracy of the method was checked by measuring the appearance potentials of O₂⁺ and H₂O⁺ ions and by comparing the obtained values with the known ionization potentials⁵. This comparison showed that the EVD method gives appearance potentials which agree with the established ionization potentials within 0.1 eV.

A typical pair of ionization efficiency curves of Au⁺ and AuLi⁺ ions measured several electron volts above the corresponding thresholds is shown on Fig. 1.

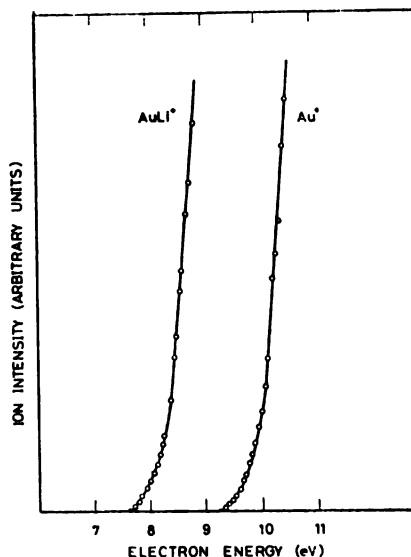


Fig. 1. The ionization efficiency curves of Au⁺ and AuLi⁺ ions.

Five determinations by the EVD method, with $IP(\text{Au}) = 9.225 \text{ eV}$ as a standard gave $IP(\text{AuLi}) = 7.53 \text{ eV}$ with a reproducibility of 0.02 eV and an estimated accuracy of 0.10 eV .

The present value of $IP(\text{AuLi})$ agrees with the approximate value estimated in the previous Knudsen cell studies¹. It is interesting to note that the ionization potential of the AuLi molecule is very close to the mean value of the ionization potentials of the constituent atoms: $1/2 [IP(\text{Au}) + IP(\text{Li})] = 7.31 \text{ eV}$. Similar regularity has been found for the heteronuclear diatomic alkali metal molecules⁶ and for CsAu ⁸.

The binding energy, $D_0^\circ(\text{Au-Li}^+)$ of the molecular ion AuLi^+ can be evaluated from the simple thermodynamic cycle:

$$D_0^\circ(\text{Au-Li}^+) = D_0^\circ(\text{AuLi}) + IP(\text{Li}) - IP(\text{AuLi})$$

This procedure gives $D_0^\circ(\text{Au-Li}^+) = 0.77 \pm 0.10 \text{ eV}$. Thus, the lowest state of the AuLi^+ ion is considerably less tightly bound than the ground state of the parent neutral AuLi. The same trend is observed with CsAu ⁷ and the heteronuclear alkali metal dimers, with the exception of NaLi ^{7,9}. The reverse is the behaviour of the homonuclear alkali metal dimers, where the dimer ions are more tightly bound than the corresponding parent neutrals in their respective lowest state^{6,10-14}.

ИЗВОД

ЈОНИЗАЦИОНИ ПОТЕНЦИЈАЛ МОЛЕКУЛА AuLi И ЕНЕРГИЈА ВЕЗЕ ЈОНА AuLi^+

ДРАГАН КОВАЧ, МИОМИР ВЕЉКОВИЋ, МИОДРАГ МИЛЕТИЋ И КИРО Ф. ЗМБОВ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522, 11001 Београд

Молекули AuLi у гасовитом стању добијени су загревањем смеше $\text{Au} + \text{Li}_2\text{O}$ у Knudsen-овој ћелији на 1690 K . Потенцијал јонизације AuLi одређен је методом елек-

тронских судара као $IP(\text{AuLi}) = 7,53 \pm 0,10 \text{ eV}$. Израчуната енергија везе молекулског јона AuLi^+ је $D_0^\circ(\text{Au-Li}^+) = 0,77 \pm 0,10 \text{ eV}$

(Примљено 7. децембра 1981)

REFERENCES

1. A. Neubert, K. F. Zmbov, J. C. S. Faraday I **70**, 2219 (1974)
2. H. R. Ihle, E. Langenscheidt, B. Zmbova, J. Chem. Phys. **66**, 5105 (1977)
3. K. F. Zmbov, M. Miletić, Adv. Mass Spectrom. **7A**, 573 (1978)
4. J. W. Warren, Nature **165**, 810 (1950)
5. L. V. Gurvich, G. V. Karachevtsev, V. N. Kondrat'ev, Yu. A. Lebedev, V. A. Medvedev, V. K. Potapov and Yu. S. Khodееv, „Dissociation Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities“, Nauka, Moscow 1974
6. K. F. Zmbov, C. H. Wu, H. R. Ihle, J. Chem. Phys. **67**, 4603 (1977)
7. B. Busse, K. G. Weil, Angew. Chem. Intern. Ed. in Engl. **18**, 629 (1979)
8. Y. T. Lee, R. H. Mahan, J. Chem. Phys. **42**, 2893 (1967)
9. P. J. Bertocini, G. Das, A. C. Wahl, Ibid. **52**, 5112 (1970)
10. P. J. Foster, R. E. Leckenby E. J. Robbins, J. Phys. **B2**, 478 (1969)
11. P. Habitz, W. H. E. Schwarz, Chem. Phys. Letters **34**, 248 (1975)
12. A. C. Roach, P. Baybutt, Ibid. **7**, 7 (1970)
13. R. Janoshek, H. U. Lee, Ibid. **58**, 47 (1978)
14. S. Leutwyler, M. Hofman, H.-P. Harry, E. Schumacher, Ibid. **77**, 257 (1981).

ИЗВЕШТАЈ О РАДУ С.Х.Д. У 1981. ГОДИНИ

(Поднет редовној Годишњој скупштини Друштва одржаној 18. јануара 1982. године у Београду, од стране секретара Друштва Љубице Врховац)

Драге колегинице и колеге,

Скупили смо се данас да и на овој Годишњој скупштини сумирамо резултате рада нашег Друштва у протеклој години у којој је СХД закорачило у 85. годину свог постојања и рада. Интересовање за приступ у наше Друштво није изостало ни у 1981. години у којој смо постали бројнији за 174 нова члана. Обим финансијског пословања порастао је, у односу на претходну годину, за 50% а у раду на остваривању циљева Друштва унели смо и нове садржаје о чему ће касније бити више речи.

НАУЧНЕ МАНИФЕСТАЦИЈЕ

XXIV Саветовање хемичара СР Србије

Од посебног значаја у раду СХД су традиционална Саветовања хемичара СРС, која су давно прерасла у Републичке конгресе хемије и хемијских наука и смотра наше научне и стручне активности.

За овогодишње Саветовање, које је XXIV по реду, пријављено је 155 саопштења и 9 секцијских предавања која су саопштена кроз следеће секције:

- I — Општа и неорганска хемија (26 радова)
- II — Органска хемија (25 радова)
- III — Физичка хемија (19 радова)
- IV — Електрохемија (11 радова)
- V — Аналитичка хемија (13 радова)
- VI — Биохемија (6 радова)
- VII — Хемијско инжењерство (37 радова)
- VIII — Металургија (8 радова)
- IX — Наставна секција (10 радова)

Од секцијских предавања, која су поново уведена у рад наших Саветовања одржана су следећа:

1. Б. Р. Стојаковић, Технолошко-металуршки факултет: „Једнодимензионални метали”
2. М. Хранисављевић-Јаковљевић, Природно-математички факултет, Београд: „Високомолекуларни угљени хидрати, значај и примена”.
3. И. Гутман, Природно-математички факултет, Крагујевац: „Тополошки аспекти у теоријској органској хемији”.
4. Д. Вучелић, Природно-математички факултет, Београд: „Физичка хемија граничних фаза”.
5. М. Максимовић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Нова технологија електролитичког таложења метала”.
6. М. С. Јовановић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Јоноселективне електроде”.
7. Б. Грујић-Ињац, Природно-математички факултет, Београд: „Молекулски аспекти еволуције и функције хомологих протеина”.
8. М. Митровић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Нови сепарациони процеси”.
9. Д. Миахјловић и М. Рогулић, Технолошко-металуршки факултет, Београд: „Савремене методе структурних испитивања и њихова примена”.

Радови Наставне секције односе се на актуелна питања из реализације плана и програма хемије у основној и усмереној настави.

У поређењу са прошлогодишњим, XXIII Саветовањем, на коме је реферисано укупно 90 радова, број радова ове године је већи за око 80%.

II југословенски симпозијум о хемији и технологији влакана и текстила

СХД је ове године у оквиру наших јануарских научних и стручних манифестација, у име Уније хемијских друштава, организовало II југословенски симпозијум о хемији и технологији влакана и текстила. За ову манифестацију која је трајала од 18 — 20 јануара 1982. године у Београду, пријављено је 78 саопштења, 12 пленарних и 5 секцијских предавања. Рад Симпозијума се одржавао кроз следеће секције:

- А — Хемија и технологија влакана (31 рад)
- Б — Механичка прерада текстила (16 радова)
- Ц — Оплеменјивање текстила (24 рада)
- Д — Пројектовање и производња одеће (7 радова)

У оквиру Симпозијума одржана су следећа пленарна и секцијска предавања:
Пленарна предавања:

1. Академик Д. Флеш, ИНА — Институт за истраживање и развој, Загреб: „Средњорочни и дугорочни развој сировина за синтетичка влакна и остале полимерне материје“.
2. R. H. Peters, Универзитет — Манчестер: „Веза између бојења и структуре влакана“.
3. W. Schefer, „EMPA“ St. Gallen, Швајцарска: „Текстилна индустрија и заштита животне средине“.
4. G. Römer, „CIBA“, Базел, Швајцарска: „Стратегија побољшања коришћења енергије“.
5. А. Коман, часопис „Текстил“, Загреб: „Развој и промена структуре производње текстилне и одевне индустрије Југославије“.
6. М. Цекић, Дирекција за резерве индустријских производа Југославије, Београд, „Стање и перспективе развоја производње и потрошње природних влакана у Југославији“.
7. Р. Јовановић, Ш. Трајбарич, А. Лучић, М. Ристић, А. Пожлеп: „Перспективе развоја производње и потрошње хемијских влакана“.
8. Г. Дудаш, „Слобода“, Кула: „Влакна секундарног порекла као значајан допунски извор сировина за индустрију“.
9. М. Мартинов, „Пролетер“, Зрењанин: „Стање и развојне могућности индустрије тепиха“.
10. М. Миливојевић, „Крушик“, Ваљево: „Стање и могућности развоја текстилне машиноградње у Југославији“.
11. P. Däfler, Dako GMBH, Geretsried, СР Немачка: „Препарација за производњу и прераду полиамидних и полиестерских влакана“.
12. Б. Миљковић, Републички завод за унапређење школства, Београд: „Особености система образовања кадрова текстилне струке у Југославији“.

Секцијска предавања:

1. B. von Falkai, „Bayer AG“, Дормаген, „Инжењерство влакана — развојне тенденције“.
2. A. von Goethem, „IVS“ — Међународни секретаријат за вуну, Брисел, Белгија: „Нова достигнућа у области филчаних пређа и тепиха“.
3. N. Tetzlaff, „Примена пене као алтернатива конвенционалних обрада текстила“.
4. И. Домбај, ВП 1089-3, Београд, „Модел рационалног одређивања величинског асортимана одеће за велике групе мушкараца старосне доби од 18 до 30 година“.
5. Д. Јакшић, ФТН — Текстилна технологија, Љубљана: „Пројектовање одеће“.

Пленарна предавања преведена на српскохрватски језик, штампана су in extenso у посебном Зборнику за учеснике Симпозијума.

Председник Научног одбора Симпозијума била је проф. др Радмила Јовановић, Технолошко-металуршки факултет, Београд, а председник Организационог одбора др Миодраг Цекић, Савезна дирекција за резерве индустријских производа. Секретар Организационог одбора био је мр инж. Петар Шкундрић, Технолошко-металуршки факултет, Београд.

Организациони и научни одбор Симпозијума у чијем су раду учествовали и представници привредних, научно-истраживачких и других организација из Југославије су, уз велико залагање, успели да од већег броја радних организација и пословних заједница текстилне индустрије, обезбеде потребна средства за организацију Симпозијума. Српско хемијско друштво користи и ову прилику да захвали Привредној комори Југославије и свим радним организацијама које су својим суфинансирањем омогућиле одржавање овог Симпозијума.

Пленарна предавања

У току 1981. године за чланове СХД одржана су следећа пленарна предавања:

1. Prof. Dr Robert W. Peri са Универзитета у Јутаху, САД: „Дикоординациона једињења фосфора”.
2. Prof. Dr E. Jeger, Case Western Reserve University, Кливленд, САД: „Раманова спектроскопија — значајна нова метода у електрохемији”
3. Prof. Dr E. Plško са Природно-математичког факултета у Братислави, : „Спектрохемијска анализа тешко испарљивих елемената у геолошким материјалима”
4. Prof. Dr B. A. Wolf, из Института за физичку хемију у Мајнцу: „Утицај притиска на раздвајање фаза и понашање раствора полимера при течењу”
5. Др С. Попов, Бугарска академија наука у Софији: „Хемија морских организама”.

Овај број пленарних предавања и разноврсност области којима су се бавили пленарни предавачи су скромнији у односу на претходну годину. За остваривање међународне сарадње ове врсте, Друштво је добило извесну помоћ од РЗН СР Србије, на чему смо веома захвални, али то није било довољно да се реализује већи број предавања.

Осим проф. Плшка сви остали пленарни предавачи су били гости других институција и на проласку кроз Београд, љубазно су се одазвали на наш позив да одрже пленарна предавања.

ПУБЛИКАЦИЈЕ ДРУШТВА

Гласник Хемијског друштва Београд

Гласник Хемијског друштва Београд је у 1981. години редовно излазио, тако да су одштампане све свеске од 1 до 11. Објављен је 91 рад, што представља осетан пораст у односу на претходну годину, када су штампана 64 рада. Број радова на светским језицима достигао је 81%. Приметан је пораст радова потеклих ван Београда, што се односи на земљу и иностранство.

Захваљујући великом ангажовању Главног и одговорног уредника Гласника, проф. др Слободана Рибникара и редакцијског одбора, овај часопис већ неколико година излази редовно.

Хемијски преглед

У току 1981. године Редакцијски одбор часописа састајао се два пута. На тим састанцима је расправљано о даљем раду на унапређењу часописа. Између осталог предложено је да се у 1982. години започне са објављивањем садржаја часописа на два страна језика: енглеском и руском, као и да се апстрактни радова дају на ова два језика.

У 1981. години објављено је 5 бројева који су већ разаслати претплатницима, а број 6 је у штампи, заједно са годишњим садржајем.

Укупан број радова у току 1981. године износи 26 а односе се на теоријску и примењену хемију као и методичку хемије.

Редакцијски одбор часописа на челу са главним и одговорним уредником проф. Ситанимиром Арсенијевићем су својим свесрдним залагањем допринели уредном излажењу часописа.

Вести из СХД

У 1981. години према плану изашла су три броја „Вести” уобичајеног обима и углавном са сталним рубрикама. Разлог мањих кашњења, према Уреднику др *Радосаву Амићу*, је преоптерећеност штампарије Завода за графичку технику Технолошко-металуршког факултета у Београду у чијем се погону штампа овај лист.

САРАДЊА СХД СА ОРГАНИЗАЦИЈАМА УДРУЖЕНОГ РАДА

Сарадња СХД са организацијама удруженог рада, започета 1978. године, успешно се развија и унапређује. Обавезе Друштва и радних организација регулисане самоуправним споразумима о сарадњи до сада су, без тешкоћа, обострано испуњаване. Сви самоуправни споразуми закључени 1978. године обнављани су сваке године и овог момента СХД има закључене самоуправне споразуме са следећим радним организацијама:

РТБ — Бор; „Гоша” — РО-Институт, Смедеревска Паланка; Х. И. „Зорка”, Шабац; „Галеника”, Земун; Институт „Борис Кидрич”, Врњача; Индустрија боја и лакова „Дуга”, Београд; „Вискоза”, Лозница; „Југопетрол” — ООУР Трговина, Београд; „Рекорд”, Раковица; Пчеларски комбинат, Београд; Фабрика цемента, Нови Поповац; ИХТМ, Институт за електрохемију, Београд; ИХТМ ООУР за органску хемију и биохемију, Београд; Рафинерија нафте, Панчево; Рудник олова и цинка — „Трепча”, Призрен; „ФАМ”, Крушевац; „Нафтагас”, Рафинерија Београд; Центар за мултидисциплинарни студије, Београд; Фабрика течних гасова „Гоч”, Краљево; Институт техничких наука САНУ, Београд; „Звезда”, Горњи Милановац; „Југохемија”, Београд.

Поред наведених радних организација драгоцену помоћ Друштву пружају Технолошко-металуршки факултет и Природно-математички факултет у Београду. Осим финансијске помоћи, Технолошко-металуршки факултет уступањем своје просторије за канцеларију Друштва и стављањем на располагање просторија за организовање наших научних и стручних манифестација омогућује нормално функционисање СХД. Реализована финансијска средства по самоуправним споразумима са радним организацијама за 1981. годину износе око 600.000 динара. Српско хемијско друштво и овом приликом захваљује свим наведеним радним организацијама на сарадњи, помоћи и подршци које овим путем дају нашем Друштву за остваривање циљева и делатности СХД.

У жељи да ову сарадњу обогатимо, Председништво и Управни одбор су у протеклој години покренули акцију и упутили писмене предлоге радним организацијама да СХД, према својим могућностима, организује разна стручна предавања од интереса за радну организацију. Излазећи у сусрет приспелим жељама и предлозима одржана су и договорена следећа предавања:

1. За „Гошу” у Смедеревској Паланци проф. др Бошко Павловић одржао је 22. XII 1981. године предавање из области спектралне анализе,
2. За „Звезду” из Горњег Милановца одржана су, 9. I 1982. године 2 предавања: 1. Проф. др Михајло Јаховић из области полиестерских смола и 2. Проф. др Слободан Јовановић „Особине пигмената — квашење са везивним средствима”.

У току је организовање предавања и за РО „Вискоза” у Лозници.

Мислимо да за сарадњу са организацијама удруженог рада има још много могућности па се надамо да ћемо и у будуће, као и до сада, имати помоћ и подршку наших колега из удруженог рада.

ИЗВОРИ ФИНАНСИРАЊА ДРУШТВА

Целокупна активност СХД заснива се на добровољном и бесплатном раду чланова Друштва. Међутим, за реализацију све бројнијих задатака Друштва неопходна су материјална средства. Ово се пре свега односи на издавање наших публикација, организовање научних и стручних манифестација, ангажовање сталних и хонорарних службеника, трошкове канцеларије и комуницирање са целокупним чланством Друштва итд.

Извори прихода Друштва су дотације РЗН СР Србије, чланарина, претплата на часописе, повремена помоћ радних организација за одржавање и организовање научних скупова као што су Симпозијуми, школе и други облици активности, до-

приноси од пројеката из области фундаменталних истраживања и сарадња са организацијама удруженог рада по самоуправним споразумима.

О финансијском пословању Друштва у 1981. години Скупштини ће бити поднет опширнији извештај.

СТАЊЕ ЧЛАНСТВА

Број чланства СХД се из године у годину стално повећава. Као што је већ наведено, у току 1981. године Друштву су приступила 174 нова члана. За последње две године 1980. и 1981. у СХД је укупно примљено 518 нових чланова. Прегледом евиденције компјутеризованих адреса установили смо да је крајем 1981. године регистровано 1930 чланова, што када се сабере са бројем чланова из АП Војводине, даје цифру од око 2300 чланова. Нешто мање од половине укупног чланства претплаћено је на „Гласник“ и „Хемијски преглед“.

Комуницирање са овако великим бројем чланова није једноставно. Највећи проблеми се јављају због неблаговременог обавештавања канцеларије од стране чланова Друштва о промени адреса због чега долази до враћања пошлица и прекида контакта са члановима. Осим тога остаје и даље стално актуелан проблем наплате договања за чланарину и претплате за један број чланова.

Стога молимо све наше чланове да сваку промену адресе доставе нашој канцеларији. У току прошле године на време су послате и чланске карте свим члановима Друштва.

РАД ПРЕДСЕДНИШТВА И УПРАВНОГ ОДБОРА

На прошлој годишњој скупштини за Управни одбор, изабрана су на годину дана 133 члана. Са почасним члановима Друштва и председницима Подружница и Секција, који према нашем Статуту такође улазе у његов састав, Управни одбор је имао укупно 169 чланова. Овако велика заступљеност чланства у Управном одбору обезбеђује доношење одлука и формулисање концепција развоја и рада Друштва на веома широкој основи.

На истој Скупштини је, за председника Друштва са двогодишњим мандатом изабран др инж. *Драгућин Дражић*, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

У току 1981. године све 4 планиране седнице Управног одбора су одржане и на њима је увек била присутна велика већина чланова Управног одбора.

Председништво СХД је у протеклом једногодишњем мандатном периоду сачињавало 23 члана. Оно је одржало 9 седница на којима је увек било присутно преко 90% чланова.

Значајно је истаћи да су у саставу Председништва и тројица академика, од којих је проф. Д. Виторовић, у току 1981. године постао дописни члан САНУ, а академик А. Деспић, је изабран за потпредседника САНУ.

У рад Управног одбора и Председништва биле су укључене све основне делатности Друштва као што су издавачка делатност, организовање наших научних и стручних манифестација, рад Подружница и Секција, финансирање Друштва и сарадња по самоуправним споразумима. Свим овим питањима посвећени су посебни делови овог извештаја. Осим њих, у протеклом периоду, Управни одбор и Председништво бавили су се и другим акцијама и одлукама а неке од њих биће изнете и на овоме месту. Организована је дискусија и благовремено су послате примедбе нашег Друштва на нацрт Закона о друштвеним организацијама и удружењима грађана Социјалистичком Савезу, који је иницирао ову акцију.

На позив Социјалистичког Савеза проф. др Виторовић учествовао је у име СХД на састанку друштвених организација и Удружења грађана који се у својим делатностима баве науком и образовањем, а на састанку о међународној делатности Удружења грађана учествовала је у име СХД Љубица Врховац.

Са Унијом хемијских друштава Југославије СХД је у току протекле године успешно сарађивало преко наших делегата академика А. Деспића који је био и председник Уније хемијских друштава и проф. Ј. Величковића. У организацији састанка председника хемијских друштава света одржаног 11. и 12. X 1981. год. у Београду учествовали су проф. Јован Јовановић и проф. М. Гашић а службеници наше канцеларије обавили су техничке послове.

У оквиру сарадње са Друштвом пластичара и гумараца од 1981. године размењујемо наш часопис „Гласник хемијског друштва“ за њихов часопис „Полимери“.

На основу предлога секција и подружница Друштва, Комисија за јавна признања припремила је предлоге Скупштини, које је подржао Управни одбор, о додели почасних и заслужних звања. И ове године су предложена за награду 3 најбоља студента хемијско технолошког наука са Технолошко-металуршког факултета, Природно-математичког факултета Београд и Технолошког факултета Нови Сад.

Акција за уређење новог складишта на Природно-математичком факултету за наше публикације приведена је крају у чему је велики допринос дао др Иван Мићовић. Реализовању одлука Управног одбора и Председништва и ажурном пословању и функционисању Друштва у протеклој години допринели су наши службеници за послени у канцеларији Друштва.

РАД ПОДРУЖНИЦА СХД

У саставу СХД у Републици Србији без Социјалистичких аутономних покрајина ради 8 подружница од којих је најмлађа основана крајем 1980. године у Титовом Ужигу. Крајем децембра 1981. године група хемичара и технолога из Чачка предложила је оснивање Подружнице СХД и у њиховом граду.

Активности Подружница приказане су следећим извештајима.

Подружница — Краљево

Рад подружнице одвијао се кроз активне наставника основних школа у Краљеву (за општине: Краљево, Врњачка Бања и Рашка) и Новом Пазару (за Нови Пазар, Тутин и Сјеницу) као и актив професора (из свих 6 наведених општина). На састанцима актива расправљало се о следећим темама:

1. Структура атома и периодна класификација,
2. Енергетске промене у хемијским реакцијама,
3. Примена лабораторијске методе рада у настави хемије основне школе и заједничке основе усмереног образовања и васпитања,
4. Резултати тестовског испитивања ученика из хемије у I разреду заједничке основе, на почетку школске 1981/82. године,
5. Разматрање Предлога за измену и допуну програма хемије у заједничкој основи.

Предавач за ове теме био је *Славољуб Ђукић*, председник Подружнице.

На свим састанцима Актива присуствовало је просечно 25 — 30 чланова, што је око 90% од укупног броја чланова.

Поред рада у оквиру актива, организована су и реализована два семинара: један за хемичаре у усмереном образовању, а други за наставнике хемије у основној школи.

Семинар за хемичаре у усмереном образовању је трајао 2 дана, са тематиком — Огледи практичних вежби из хемије за ученике III разреда математичко-техничке и IV разреда природно-техничке струке. За реализацију овог семинара СХД је ангажовало: др Ивана Јурањића, Мирослава Врвића и Сурена Хусинеца, стручне сараднике с ПМФ из Београда, који су учесницима семинара (20 професора хемије) демонстрирали све огледе из програма и дали потребна стручно-методичка објашњења. Овај семинар је оцењен од стране учесника као веома користан и успешан.

Други семинар за наставнике хемије у основном васпитању и образовању организовао је Међуопштински завод за унапређивање васпитања и образовања у Краљеву. Уствари то је био Методички практикум са циљем оспособљавања наставника хемије за примену лабораторијске методе рада. Семинар је трајао укупно 11 дана, а средства за реализацију је обезбедио Републички СИЗ основног васпитања и образовања. Овим семинаром је обухваћено 7 наставника из школа у којима постоје услови за лабораторијски рад из хемије. У оквиру овог Практикума одржано је 12 предавања из педагогије, психологије и методике наставе хемије. Предавања су држали саветници из Завода. Поред слушања предавања и дискусије, учесници семинара су активно радили на писању припрема и изради радних листића за лабораторијски рад ученика. На крају су сви урађени материјали умножени, и сваки учесник је добио пакет тих материјала, које ће примењивати у настави.

Активност чланова Подружнице испољена је и на спровођењу акције у такмичењу ученика из хемије у оквиру Покрета „Науку младима“.

Годишња скупштина Подружнице одржана је 5. децембра 1981. године. Извештај о раду Подружнице у 1981. години поднео је Славољуб Ђукић. Извештај је прихваћен и рад оцењен као садржајан и користан. Разрешен је дужности Управни одбор и изабран нови од 9 чланова. Нови председници актива су: *Рамиза Хамидовић* у Новом Пазару и *Милан Марковић* у Краљеву (за хемичаре основних школа), а за актив хемичара у усмереном образовању *Милорад Миловановић*.

Председник Подружнице је *Славољуб Ђукић*.

Подружница — Ниш

Подружница у Нишу која окупља 297 чланова СХД је протекле године прославила 30 година постојања и рада па је и највећи део активности посвећен припремама за прославу овог јубилеја Подружнице. Прослава је одржана као свечана скупштина Подружнице. На њу су били позвани оснивачи Подружнице, аутори одржаних предавања, председник СХД, и представници привредних и других организација и институција са којима је Подружница сарађивала током 30 година.

Кроз поздравну реч, проф. Станислав Арсенијевић, оснивач и први председник Подружнице, данас главни и одговорни уредник часописа „Хемијски преглед“, својирао је време оснивања и услове рада Подружнице, а подсетио је и на све оне који су започели активност у Подружници. Председник СХД, проф. Драгутин Дражић, поздравио је свечани скуп и пожелео члановима Подружнице успешан даљи рад. Том приликом изнео је и неке главне и значајне карактеристике из рада Друштва у целини.

Кроз реферат „О 30-годишњој активности Подружнице“, који је извод из обимнијег материјала, а који је поднео проф. Чедомир Арсић, изнета је најзначајнија активност и постигнути резултати у досадашњем раду.

На Свечаној скупштини су затим уручена признања. За изузетну активност и трајан допринос развоју Подружнице додељене су три повеље и 30 захвалница за успешну сарадњу и активност у раду.

Оснивач, први и дугогодишњи председник проф. *Сћанислав Арсенијевић*, проглашен је за почасног председника Подружнице, а проф. *Чедомир Арсић*, за своју дугогодишњу успешну активност и трајан допринос развоју Подружнице, проглашен је заслужним чланом Подружнице.

Подружница захваљује проф. Арсенијевићу што се одазвао и учествовао у јубиларној прослави, као и професорима Драгутину Дражићу и Слободану Ристићу. У извештају Подружнице истиче се разумевање Ректората Универзитета, који је омогућио ва се Свечана скупштина одржи на Универзитету у Свечаној сали, што је знатно допринело успешној организацији прославе.

За одређену финансијску помоћ изражена је захвалност Филозофском факултету, Р. О. „Вулкан“, Р. О. „Наисус“ ООУР Водовод, Р. О. за производњу одливака, ООУР „Ливац“ и Р. О. обојених метала „Ђуро Салај“.

Од других активности, у првој половини 1981. године организована је екскурзија Универзитету у Патрасу у Грчкој (16—19. IV 1981.) у којој су учествовала 22 члана Подружнице. Том приликом проф. Премовић, тадашњи председник Подружнице, одржао је предавање „О старости звоначког шкриљца и других шкриљца“, а обиђене су хемијске и физикохемијске лабораторије, као и цео универзитетски комплекс који је недавно изграђен. Пријем је био пријатељски и колегијалан а групу је примио и ректор Универзитета.

На Годишњој скупштини одржаној 21. XII 1981. године изабран је председник Подружнице проф. *Миодраг Пејковић*, као и нови управни и надзорни одбор.

Подружница — Врање

У протеклој години Подружница је окупљала 35 чланова. Овај број из године у годину варира јер се неки наставници селе из једног места у друго и о томе не обавештавају Управу Подружнице а комуницирање са сваким чланом Подружнице је нарочито отежано због величине и конфигурације терена на којима се налазе насеља у којима чланови Подружнице раде. Велику препреку окупљању наставника — чланова Подружнице представља и радна обавеза сваког запосленог да у току школске године одржи предвиђен број наставних часова и стога им управе школа нерядо дозвољавају долазак на састанке у радном времену, а суботом, нарочито

у зимском периоду, просторије школа у којима се одржавају састанци се не греју, па је тада окупљање врло отежано.

Упркос наведених тешкоћа Управа Подружнице је у току ове године организовала два састанка. Први састанак је одржан 5. јуна 1981. године. Др Мила Ћосић, виши научни сарадник Војно-техничког института из Београда, одржала је предавање: „Особине савремених бојних отрова и заштита од њих”. Присутно је било 18 чланова Подружнице.

Други састанак је одржан у сарадњи са Просветно-педагошким заводом из Врања, 24. октобра т.г. са професорима који предају хемију на I и II ступњу усмереног образовања. На овом састанку је председник Подружнице СХД у Врању, Живадин Аврамовић одржао предавање: „Проблеми наставе хемије на првом ступњу усмереног образовања” уз разматрање коригованог наставног програма заједничких основа у 1981. години. Састанку је присуствовало 14 професора — чланова Подружнице.

На приличне тешкоће Подружница наилази и при прикупљању годишње чланарине јер се тешко комуницира и са члановима Подружнице који живе у самом Врању. Но, упркос тога Подружница има позитиван биланс од 1980 динара и у овој години, јер су издаци сведени на минимум.

Председник Подружнице је сваком члану писменим путем доставио извештај о раду Подружнице и финансијски извештај, с молбом да обратном поштом чланови доставе своје предлоге за избор новог Управног и Надзорног одбора, као и прихватање годишњег и финансијског извештаја и предлог за новог председника Подружнице.

Међутим, на овај начин није изабрано ново руководство Подружнице. До избора ће Подружницом руководити досадашњи Управни одбор са председником Живадином Аврамовићем.

Подружница — Бор

За чланове Подружнице у Бору у току 1981. године организована су предавања:

1. Др Милорад Миљковић, Технички факултет Бор, „Детекција и контрола загађивача,
 2. Др Звонимир Станковић, „Мogućности примене електрохемијских реактора са тродимензионалним електродама у заштити човекове околине”,
 3. Др Момир Јовановић, ТМФ Београд, „Примена јон-селективних електрода у аналитичкој хемији,
 4. Др Радосав Адић, ИХТМ, „Савремене електрохемијске методе мерења”,
 5. Др Константин Политис, СР Немачка,
- Једињења метала прелазне групе
— Суперпроводљиви материјали
— Организација научно-истраживачког рада у Институту за примењена нуклеарна истраживања у Карлсруеу, СР Немачка.

Поред предавања, за 28 пријављених чланова ове Подружнице, организована је екскурзија у „Мериму” и Војно-технички институт у Крушевцу.

На годишњој скупштини одржаној 9. XII 1981. године изабрано је 9 чланова Управног одбора и председник Подружнице мр *Велизар Сићанковић*.

Подружница — Крагујевац

Подружница у Крагујевцу је свој рад у 1981. години одржала кроз предавања и рад Наставне секције.

Предавањима је присуствовало просечно 20 слушалаца који су учествовали и у дискусији. Одржана су следећа предавања:

1. Др Иван Гутман, ПМФ Крагујевац, „Примене графова у хемији”,
2. Мр Драгослав Стоиљковић, ХИП Панчево, „О понашању гасова на високим притисцима”,
3. Др Јован Миловановић, ПМФ Крагујевац, „Хемија вида”,
4. Др Гојко Дункић, Заводи „Црвена Застава”, Крагујевац „Водоник — гориво будућности за аутомобиле”,

5. Dr Horst Hartmann, Технички Универзитет у Дрездену, „Хемија полиметинских боја”,
 6. Dr Zbigniew Paszek, Економска академија, Краков, „Примена статистике у хемији”.
У оквиру Наставне секције одржана су следећа предавања:
 1. Жика Митровић, „Облици и методе рада у настави хемије”,
 2. Др Иван Гутман, ПМФ Крагујевац, „Хемијска веза”,
 3. Живадин Бугарчић, ПМФ Крагујевац, „Оксидоредукција”,
 4. Др Никола Милић, ПМФ Крагујевац, „Периодни систем елемената”,
 5. Мр Александар Теодоровић, ПМФ Крагујевац, „Стереохемијски аспекти адитивних, елиминационих и супституционих реакција”.
- Председник Подружнице је др *Иван Гушман*.

Подружница — Лесковац

Поред свих тешкоћа у окупљању чланова у току 1981. године Подружница је у сарадњи са Заводом за унапређивање васпитања и образовања из Лесковца, одржала три седнице.

Главна питања дневног реда била су анализа остварених резултата рада, мере за побољшање успеха у настави хемије и организација такмичења у оквиру покрета „Науку младима”.

Осим тога, расправљало се о отварању и опремању нових кабинета, о потребним кадровима за припремање вежби и демонстрационих огледа, као и уопште о материјалном положају школа са наставом хемије.

Одржана су и следећа предавања која су припремили чланови Подружнице:

1. Геометрија органских молекула
2. Хроматографија у програму средњих школа.

Према извештају председника Подружнице, *Светлолика Костића*, активност ове Подружнице би требало да је већа.

Подружница — Тишово Ужице

Ова наша најмлађа Подружница са једногодишњим радним стажом окупља хемичаре из 10 општина а рад се одвија кроз 10 Актива и Секција у Ваљевници бакра „Слободан Пенезић” у Севојну. У току 1981. године Активи и Секције су одржали по 5 састанака који су били посвећени модернизацији наставе хемије, практичних вежбања у основним и средњим школама. Подружница је такође одржала 5 састанака на којима је разматрано: омасовљење Подружнице, организовање успешнијег рада Актива и Секције, настава хемије у основним и средњим школама и друга питања.

Осим тога, за чланове Подружнице организована су и следећа предавања:

1. Академик проф. Д. Виторовић, ПМФ, Београд, „Неки нови хемијски извори енергије као алтернатива за нафту”. (присутно 80 чл.)
2. Др Јован Ђорђевић, др. Никола Поткоњак и др Радивоје Квашчев, Филозофски факултет, Београд, „Учење путем решавања проблема”

— учење путем индивидуализовања наставе

— учење путем програмиране наставе

Председништво Подружнице такође је одржало 5 састанака а бавило се углавном координацијом рада Актива и Секције.

На годишњој скупштини за председника Подружнице поново је изабран *Драгојло Нешиновић*, просветни саветник Титово Ужице.

РАД СЕКЦИЈА СХД

У своме саставу СХД има 17 секција. Данашњој Годишњој скупштини биће поднет предлог о оснивању још једне, Секције за заштиту животне средине. Преглед рада секција у протеклој години приказан је у наставку овог извештаја.

Секција за теоријску хемију

Основни задатак Секције за теоријску хемију СХД је да кроз организовање предавања и семинара унапређује све видове теоријске хемије и да на тај начин окупља

хемичаре и научне раднике сродних струка који су заинтересовани за теоријске аспекте хемијских наука.

Овај задатак Секција је остварила у 1981. години кроз низ предавања чланова Секције и истакнутих научних радника из земље и иностранства.

Одржана су следећа предавања:

1. Ненад Костић (Висконсин, САД): „Карбински и карбенски комплекси: везивање, реактивност и конформације”
2. Драгослав Стоиљковић (ХИП, Панчево): „Фазно стање компромиваног стилена”
3. Иван Гутман (ПМФ, Крагујевац) и Иван Јурањић (ПМФ, Београд): „Правило Крушевског”
4. Марија Крмар (ПМФ, Београд): „Теоријско израчунавање спектра молекула”
5. Изток Чадеж (Институт за физику, Београд): „Резонантни електрон-молекулски судари”
6. Joseph Delhalle (Намир, Белгија): „Квантно-механичка проучавања конјугованих полимера”
7. Horst Hartmann (Дрезден, НДР): „Теорија полиметинских боја”
8. Bertil Holmberg (Лунд, Шведска): „Структурни модели на основу дифракционих података за растопе и концентроване водене растворе који садрже сребро(I)”
9. Werner Ulbricht (Бајројт, СР Немачка): „Агрегационо понашање детергената у воденим растворима”

Сва предавања су била добро посећена (10—30 слушалаца) и праћена живим дискусијама.

Поред ових предавања, у току децембра месеца, Секција је за све чланове СХД организовала циклус од 5 предавања под заједничким насловом „Примењена квантна хемија”. Ова предавања је одржао професор Звонимир Максић са Загребачког Свеучилишта.

За председника Секције поново је изабран академик проф. др *Михаило Љ. Михаиловић*, а за секретара др *Иван Јурањић*.

Наставна секција

У току 1981. године, у оквиру Наставне секције, одржана су три састанка. Један састанак је био посвећен договору о раду Наставне секције у школској 1980/81. години. Највећи број наставника определио се за састанке са практичном садржином.

Поред тога одржана су следећа предавања:

1. Мр Милена Шурјановић и Радивој Николајевић: „Примена графофолија у редовној и допунској настави”
 2. Др Љубица Продановић: „Рад у паровима”
- Председник Наставне секције је *Бурђица Вајганд*.

Металуришка секција

Активност Металуришке секције у 1981. години састојала се у организовању три заседања са 9 предавања, један домаћи и осам страних предавача. Предавањима је присуствовало у просеку 30 чланова. Прво заседање организовано је у заједници са Групом за реологију Југословенског друштва за механику, а друго са Катедром за металургију гвожђа и челика ТМФ, у оквиру једнодневнoг VII Београдско-Клаусталског колоквијума.

Одржана су следећа предавања:

1. Dr J. T. Read: „Контурни интеграл и могућност непосредног мерења његове величине”
2. Dr E. R. Fukler: „Мапе механизма развоја прслина”
3. Prof. Dr ing. Eberhard Schürmann: „Анализа лабораторијских и погонских резултата објављених у литератури о уклањању силицијума и фосфора из гвожђа помоћу троски које садрже соду”
4. Dipl. ing. Hans-Peter Erz: „Утицај оксидисаности троске на уклањање сумпора”
5. Dipl. ing. Ulrich Hensgen: „Утицај легирајућих елемената на температуру ликвидуса континуирано ливених Fe-C-Xi легура”

6. Dipl. ing. Joachim Janz: „Топлотни ефекти при обради челика са силицијум-карбидом”
7. Dipl. ing. Heiner Schwutke: „Деловање оксидационих фактора на уклањање сумпора помоћу троски богатих кречом при поступцима обраде у лонцу”
8. Dipl. ing. Ingo Kolm: „Утицај односа двовалентног и тровалентног жељеза на растворљивост MgO у троски у светлу нагризавања ватросталне облоге електролучних пећи”
9. Проф. др Стево Трајков: „Поступак добијања феро-никла у предузећу ФЕНИ Кавадарци”.

Осим наведеног, Секција је у периоду 1981. године покушала да активира инжењере металурге, чланове СХД у предузећима, са циљем да се излагања истраживачких резултата организују у самим предузећима, како би се побољшала активност Секције. Показало се међутим да се на нивоу Републике и Југославије организује годишње знатан број саветовања и симпозијума који апсорбују активност чланова тако да је мање интересовање за излагање у Секцији или тачније, немогуће је одговорити свим позивима, а инжењери из организација удруженог рада имају већи интерес за размену мишљења на симпозијумима. У извесној мери настојања за организацију предавања у предузећима омере су и стабилизационе мере.

На годишњем састанку дипломираних инжењера металурга, који су дипломирали на ТМФ, одржаном маја 1981. године, Секција је спровела анкету у циљу учлањавања нових чланова у СХД. Том приликом пријављено је 20 нових чланова.

Потребно је истаћи да је активност Катедре за металургију гроџа и челика Технолошко-металуршког факултета у Београду и посебно др Љ. Недељковића, допринела, као и у протеклим годинама у великој мери раду Секције.

Председник Секције је проф. др Драгиња Михајловић, а секретар др Слободан Малијашевић.

Аналитичка секција

У току 1981. године Аналитичка секција је одржала свој 48. састанак на коме је др Теодор Аст, професор ТМФ у Београду одржао предавање: „Масени спектрометри обрнуте геометрије: Принципи и примена”. Предавању је присуствовало 14 чланова Секције. Примена масеног спектрометра обрнуте геометрије која је широко прихваћена међу истраживачима, изложена у овом предавању, подстакла је живу дискусију чланова Секције.

За изузетне резултате у научном истраживању у протеклој години, Аналитичка секција је предложила др инж. Теодора Аста, професора ТМФ за Октобарску награду града Београда.

На истом, 48. састанку Аналитичке секције, секретар мр инж. Мила Рабеновић, асистент ТМФ разрешена је дужности због једногодишњег одсуства, а за новог секретара Секције изабрана је мр инж. Љубинка Рајаковић, асистент ТМФ.

Председник Секције је проф. др инж. Олга Вишоровић.

Секција за хемију и технологију текстила

У протеклој години основни рад Секције био је усмерен на организацију и припрему „II Југословенског симпозијума о хемији и технологији влакана и текстила”. Поред тога чланови Секције су учествовали са рефератима на више Симпозијума у земљи, као што су IV југословенски симпозијум о хемији и технологији површински активних материја, утврђивање квалитета текстилног материјала итд.

У току године одржан је већи број састанака Секције који су се углавном односили на припрему Симпозијума.

Председник Секције је дипл. инж. Василије Мијовић.

Секција за органску хемију

У току 1981. године у оквиру Секције за органску хемију СХД одржана су три секцијска предавања и једно пленарно предавање с темом из органске хемије.

Секцијска предавања:

1. W. Mathrewell, Université Gif-sur-Yvette, Француска, „Новије реакције у органској хемији”
2. J. R. Dias, Универзитет у Мисури, САД, „Хемија квазиноида”

3. J. N. Kaufer, Универзитет у Манитоби, Канада, „Реакције измене база и фосфорилпазе D”

Пленарно предавање:

С. Попов, Бугарска академија наука, „Хемија морских организама”.
Председник Секције је проф. Живорад Чековић.

Секција за хемију и технологију макромолекула

У току 1981. године рад Секције за макромолекуле се одвијао кроз састанке на којима су истакнути стручњаци из земље и иностранства држали предавања из области науке о макромолекулама. Одржано је укупно 6 предавања:

1. Др Зоран Петровић, ТФ Нови Сад, „Примена дилатометрије и термомеханичке анализе у проучавању полимера” (присутно 20)
2. Др Јернеј Јеленич, Институт за физичку хемију Универзитета у Мајнцу (СРН), „Термодинамика раствора полимер-полимер. Испитивања расипањем неутрона”. (присутно 22)
3. Др Михајло Јаховић, ТМФ, Београд, „Реолошко понашање полиуретанских мрежа” (присутно 26)
4. Prof. Dr B. A. Wolf, Institut für physikalische Chemie der Universität — Mainz (СРН) „Утицај притиска на раздвајање фаза и понашање раствора полимера при течењу” (присутно 17)
5. Др Драгослав Стојиљковић, ТФ, Нови Сад, „Механизам и кинетика полимеризације етилена при високом притиску” (присутно 15)
6. Др Миленко Плавшић, ТМФ, Београд „О неким новим поступцима у конформационој анализи и могућностима које они отварају” (присутно 16).

Сва предавања су праћена интересантним дискусијама у којима је учествовао већи број чланова секције. Вредно је помена да је посећеност предавања у односу на прошлу годину повећана.

21. XII 1981. године одржан је Годишњи састанак Секције. Председник Секције је поднео кратак извештај о раду у 1981. години и о програму рада за следећу годину. Присутни чланови Секције су извештај прихватили. За председника Секције поново је изабран проф. др Слободан Јовановић, а за секретара др Јованка Филиповић.

Спектрохемијска секција

Спектрохемијска секција и њени чланови су у току 1981. године имали веома плодну и разгранату активност, која се одвијала у више облика:

- I. Организовање пленарних и секцијских предавања истакнутих иностраних и домаћих стручњака из области спектрохемије.
- II. Одржавање предавања у оквиру Подружница СХД.
- III. Организовање курса из атомске апсорпционе и емисионе спектрометрије.
- IV. Учешће са рефератима на интернационалним конгресима.
- V. Држање пленарних предавања по позиву на интернационалним конгресима.
- VI. Учешће у организацији III југословенског саветовања о аналитичкој хемији, које ће се одржати у Новом Саду 1982. г.
- VII. Активна сарадња са иностраним универзитетима и институтима.
- VIII. Штампане уџбеника из спектрохемије за III и IV разред усмереног образовања.

1. Prof. Dr E. Plško са Геолошког института Природно-математичког факултета у Братислави одржао је пленарно предавање 21. IX са темом: „Спектрохемијска анализа тешко испарљивих елемената диспергованих у геолошким материјалима”.
2. Prof. Dr T. Török, почасни члан СХД, професор Етвеш-Лоранд универзитета у Будимпешти одржао је 14. IV предавање: „Могућности примене шулпе катодске спектрохемијске анализе”.
3. Prof. Dr R. Barnes са Massachussets Универзитета у Амхерсту (САД), одржао је 3. VI предавање: „Најновија достигнућа у индуковано спрегнутој плазми”.

4. Prof. Dr Hugues de la Garanderie из Института за луминесценцију Природно-математичког факултета у Поатијеу одржао је 8. X предавање: „Луминесценција мангано-аминских комплексних јединица и теорија конфигурационих кривих”.
5. Проф. др С. Ристић са Природно-математичког факултета у Београду одржао је 24. XII предавање: „О новијим схватањима фотона у области проучавања електромагнетских радијација”.

Овим састанцима присуствовало је 15 — 20 чланова Спектрохемијске секције.

Проф. др Бошко Павловић одржао је 22. XII у фабрици вагона и металних конструкција Гоша у Смедеревској Паланци предавање: „Спектрохемијска анализа и експитациони извори”.

Центар за перманентно образовање, Школа, Београд, је у сарадњи са Спектрохемијском секцијом организовао од 30. III до 3. IV 1981. године курс: Атомска апсорпција и емисиона спектрометрија — примена у аналитичкој хемији. Курс је обухватао теоријске основе, експерименталну технику и примену у медицини, биологији, пољопривреди, индустрији и заштити. Издата су скрипта за све методске јединице. Стручно руководство су сачињавали: др Д. Пешић, др М. Маринковић, др Д. Стојановић и О. Млађеновић. Курс је био намењен кандидатима са факултетском и средњом стручном спремом, који раде или намеравају да раде у овој области. Одговарајући курс биће организован и 29. III 1982. године.

Шест чланова Спектрохемијске секције учествовало је са рефератима на интернационалном конгресу EUROANALYSIS IV одржаном у Хелсинкију августа 1981. године.

Проф. др Б. Павловић одржао је пленарно предавање на Пољском конгресу аналитичке хемије у Бјаловјаку са темом: „Стабилизација лучних извора”.

Проф. др Б. Павловић и Др Д. Симић имају позиве да одрже пленарне предавања на конгресу Analytikertreffen у Neubrandenburg-у у ДР Немачкој у новембру 1982. године.

Чланови Секције учествују у научном и организационом одбору III југословенског саветовања о аналитичкој хемији, које ће се одржати у Новом Саду.

На иницијативу Секције биће позвана два пленарна предавача, који ће учествовати на овом саветовању.

У току 1981. године настављена је активна сарадња на пољу спектрохемије на основу међудржавних и међууниверзитетских уговора са већим бројем иностраних научних установа: Етвеш-Лоранд Универзитетом у Будимпешти, Институтом за општу и неорганичку хемију Бугарске академије наука, Центром за нуклеарна истраживања у Јилиху и Природно-математичким факултетима у Паризу и Поатијеу.

Група аутора објавила је уџбенике спектрохемије за III и IV разред средњег усмереног образовања, који су намењени ученицима спектрохемијског смера.

На годишњој Скупштини Секције одржаној 24. XII 1981. године за председника Спектрохемијске секције у следећем мандатном периоду изабран је проф. др Бошко Павловић са Технолошко-металуршког факултета, а за секретара др Ивана Холцлајшнер-Анђуновић са Природно-математичког факултета у Београду.

Секција за угаљ и угљоводонике

У току 1981. године Секција за угаљ и угљоводонике одржала је 4 редовна стручна састанка у Београду и једно предавање у Рафинерији нафте у Панчеву.

Садржај излагања на редовним стручним састанцима, у складу са програмом рада, обухватили су разне области хемије и технологије угља и угљоводоника и заштите животне средине. Просечан број присутних чланова био је око 15, са мањим колебањима од састанка до састанка.

Први стручни састанак одржан је 11. марта с темом „Југословенски лигнити у производњи електричне енергије”. Аутори излагања су били Мира Митровић, Стјепан Томашић и Славољуб Братујевић.

Други стручни састанак (5. маја) био је посвећен уљном шкриљцу са темом „Кероген битуминозних шкриљаца са становишта паралелних микропетрографских и хемијских испитивања” који су изложили Марко Ерцеговац и Драгомир Виторовић.

Трећи састанак, (3. новембра) био је посвећен „Динамици сагоревања распршеног горива и прашине”, а послужио је уједно за представљање универзитетског уџбеника о сагоревању аутора и предавача Слободанке Јоксимовић-Тјалкић.

Четврти, односно годишњи састанак је поред организационих питања имао на дневном реду предавање Ивана Мијатовића о стању развоја и примени синтетских горива. Овај састанак је одржан 12. јануара 1982. године.

Као нов облик рада на три редовна стручна састанка, у излагању заједничке теме, учествовали су сви аутори наизменично и равноправно. Иако то није прави облик панел-дискусије, оваквим начином се осетно оживело расположење учесника, па су се дискусије неусуђено развиле и трајале дуже од излагања теме.

Ван седишта Друштва, у Рафинерији нафте у Панчеву, Александар Мошић, председник Секције, одржао је предавање о примени међународног система мерних јединица у технологији нафте и гаса коме је присуствовало око 250 слушалаца.

Секција има 42 регистрована члана.

Од задатака постављених програмом рада за 1981. годину нису испуњени пролетња групна посета неком индустријском постројењу у околини Београда и групна посета научној установи.

Председник Секције је дипл. инж. *Александар Мошић*.

Секција за керамику

Управа Секције за керамику СХД конституисана је на састанку одржаном 10. III 1981. године, када је донет план рада за 1981. годину и подељена задужења појединим члановима Управе.

23. IV 1981. године одржано је секцијско предавање проф. др W. Vogel са Friedrich Schiller Универзитета у Јени са темом: „Специјална стакла и перспективе развоја”. Овом предавању присуствовала су 24 члана Секције.

Други радни састанак Управе Секције за керамику одржан је 28. IV 1981. године по питању организовања I стручног састанка Секције у 1981. години у Новом Бечеју. 15. V 1981. године одржан је веома успешан радни састанак из области грађевинске керамике у Новом Бечеју на коме је присуствовало 65 чланова Секције и поднета су 4 саопштења:

1. Д. Николић, В. Стојановић, А. Бајић и С. Радосављевић: „Минералопшко хемијско проучавање нових керамичких сировина — глина околине Лепнице код Шапца”
2. О. Јањић, М. Сењчанић, „Термовизијска контрола пресовања керамичких плочица”.
3. В. Ковачевић, М. Јефтић, В. Копта и М. Пејовић: „Коришћење засићеног ваздуха из коморних сушара за производњу расада у пластеницима”.
4. „Технологија производње зидних и подних керамичких плочица нове фабрике” стручни сарадници за керамику ИГК „Полет”, Нови Бечеј.

После поднетих саопштења организован је и обилазак нове фабрике керамичких плочица у Новом Бечеју.

Трећи састанак Управе Секције за керамику одржан је 6. X 1981. године по питању организације стручног састанка у Аранђеловцу.

II радни састанак Секције за керамику из области ватросталних материјала и силикатне керамике одржан је 30. октобра 1981. године у Аранђеловцу на коме су поднета следећа саопштења:

1. Д. Вучковић: „Неки аспекти могућности коришћења мрежастих магнезитних лежишта за проширење сировинске базе високо-ватросталних материјала”.
2. С. Станишић, М. Косовац: „Објективност изабраних метода за испитивање склоности синтермагнезита према хидратацији”.
3. Ј. Трунић: „Термоизолациони ватростални материјали”.
4. М. Каличанин: „Утицај технолошке припреме бојиоца на карактеристике сирове и печене глазуре”.

Овом састанку присуствовала су 54 члана Секције за керамику.

После одржаних предавања организован је и обилазак нових погона за производњу стегитата Индустрије електропорцелана у Аранђеловцу.

13. XI 1981. године у Институту „Борис Кидрич” у Винчи одржано је секцијско предавање К. Политиса, вишег научног сарадника Института за примењену физику у Карлсруеу, З. Немачка, са темом: „Карбиди, нитриди и карбонитриди прелазних

метала; нови суперпроводни материјали". Предавању је присуствовало 30 чланова Секције.

IV састанак Управе Секције за керамику одржан је 9. XII 1981. године по питању организације III радног састанка Секције из области стакла у Индустији стакла у Панчеву.

14. XII 1981. године одржано је секцијско предавање др инж. Љ. Радоњић, доцента Универзитета у Новом Саду, са темом: „Истраживања на проблемима стакла у Јапону". Присуствовало је 12 чланова.

III радни састанак из области стакла одржан је 18. XII 1981. године у Индустији стакла у Панчеву. На овом састанку присуствовала су 42 члана Секције за керамику, поднета су следећа саопштења:

1. Т. Чупаревић: „Седименти пескови Панонског мора"
2. Н. Благојевић, М. Јовановић и Б. Матић: „Могућност смањења деловања гама-зрачења на трансмисионе карактеристике оптичког стакла одређеног састава".
3. Т. Чупаревић, „Стандардизација сигурносних стакала".

После одржаних предавања одржана је и годишња скупштина на којој је изабрана Управа Секције од 19 чланова. За председника Секције поново је изабрана др инж. Љиљана Косић-Гвозденовић, а за секретара др инж. Бранислава Божовић.

Секција за хемију и технологију коже

Секција је за 1981. годину планирала три предавања, која међутим нису припремљена, ни одржана. Заказано је још једно предавање али ни оно није одржано. Узрок оваквим резултатима јесте мали одзив чланова — активна су била свега три члана, али ни та активност није донела очекиване резултате. Секција иначе има 13 чланова. На годишњем састанку, у децембру, договорено је да се предузму кораци на повезивању са Савезом друштва кожара СР Србије и да се Секција омасови. Председник ове Секције је инж. Александар Борђевић, а секретар је др Миливоје Бугарски.

Електрохемијска секција

У току 1981. године Електрохемијска секција је имала пет састанака, на којима су одржана следећа предавања:

1. D. Mohilner, Colorado State University, САД: „Ефекат температуре на електро-сорпцију 2-бутанола на граници фаза. Доказ формирања структуре воде у унутрашњем делу двослоја",
2. А. Дамјановић, Allied Corp., Morristown, САД: „Редукција кисеоника на платинској електрода",
3. Prof. R. Selman, Illinois Institute of Technology, САД: „Горивне ћелије са слојем карбоната — електрохемијски и инжењерски аспекти",
4. Н. Wroblowa, Ford Research Center, Детроит, САД: „Акумулатори за електрична возила".
5. А. Arvia, Universidad nacional de la Plata, La Plata, Аргентина: „Адсорпциони и електро-сорпциони процеси на племенитим металима",
6. Р. Stonehart, Stonehart Associates Inc., Медисон, САД: „Нови резултати у развоју електрокатализатора високе специфичне површине",
7. Олга Мићкић, Институт „Борис Кидрич", Винча: „Фотохемијско добијање водоника коришћењем светлосне енергије".

Као и ранијих година активност наших научних институција на успостављању контаката са иностраним научним институцијама и иностраним научним радницима, омогућила је Електрохемијској секцији организовање предавања са актуелном електрохемијском проблематиком. У протеклој години у овој активности се нарочито истакао Институт за електрохемију ИХТМ.

На састанцима Секције било је присутно од 13 — 36 чланова. Предавања су слушана са интересовањем, које је било испољено и добрим учешћем чланова у дискусији. Поред тога, чланови Секције су у знатном броју присуствовали пленарним предавањима Српског хемијског друштва из области електрохемије.

Активност чланова Електрохемијске секције у протеклој години била је испољена и у учествовању на два значајна научна скупа посвећена електрохемији, која су одржана у нашој земљи. То су скупови:

7. југословенски симпозијум о електрохемији, Охрид, 8—13. јун 1981. године, и 32. састанак Интернационалног друштва за електрохемију (32nd I. S. E. Meeting), Дубровник — Цават, 13—19. септембар 1981. г.

На овим скуповима знатан број чланова Секције активно је учествовао са већим бројем научних саопштења и са три пленарна предавања.

У току 1981. године радом Секције руководили су *Иван Дорославачки*, дипл. инж., саветник Института за хемијске изворе струје у Београду, као председник и др инж. *Вера Дражић*, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду, као секретар.

На годишњем састанку Електрохемијске Секције, одржаном 23. децембра 1981. године, после поднатог годишњег извештаја, закључено је да је рад Секције у 1981. години био успешан и на једном већ низ година усталеном нивоу. Указано је да би у следећем периоду било корисно повећати број састанака са нашим научним радницима као предавачима. Поред тога, активност Секције требало би проширити планским организовањем разматрања актуелних проблема теоријске и примењене електрохемије. Указано је затим да би се требало побринути за веће учешће млађих електрохемичара на састанцима Секције и у вези са тим предложено је да се састанци одржавају у погодном време и пре подне.

На годишњем састанку Секције изабрани су за наредни период:

- за председника Електрохемијске секције др инж. *Вера Дражић*, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду, и
- за секретара Електрохемијске секције др инж. *Бранислав Николић*, доцент Технолошко-металуршког факултета у Београду.

Секција за хемијско инжењерство

У току 1981. године за чланове ове Секције одржана су следећа предавања:

1. Горан Јовановић, ТМФ, Београд: „Неки проблеми пројектовања ложњишта са флуидизованим слојем”
2. С. Кончар-Ђурђевић и С. Немода, ТМФ, Београд: „Принципијелно решење новог поступка за редисперзију микронских и субмикронских честица одређене концентрације”.

Оба предавања су изазвала значајно интересовање.

Годишња скупштина Секције за хемијско инжењерство одржана је 11. јануара 1982. године.

За председника Секције је изабран *Драгољуб В. Вуковић*, доцент а за секретара др. *Горан Јовановић*, доцент

★

Извештаје нису доставили:

- Подружница у Крушевцу
- Секција за биохемију
- Секција за целулозу и хартију

ХЕМИЈСКО ДРУШТВО ВОЈВОДИНЕ

Хемијско друштво Војводине је 15. јануара 1982. године одржало своју редовну Годишњу скупштину на којој су хемичари Војводине сумирали и оценили резултате протекле године, иначе четврте године активности Хемијског друштва Војводине и тридесете године од када је у Војводини основана прва Подружница Српског хемијског друштва. Захваљујући залагању чланства сачувана је финансијска сигурност Друштва, тако да се са оптимизмом очекује реализација задатака које је на себе преузело Друштво. Разумљиво је да се са повећањем активности јављају и веће обавезе. У раду се обично поред успеха појављују и проблеми, а исто тако и потешкоће на које је овом приликом указано.

Председник Друштва у протеклом мандатном периоду био је др *Ferenc Gadl*, доцент Института за хемију Природно-математичког факултета у Новом Саду, а секретари: *Кайарина Пойов-Перал*, сарадник Института за хемију ПМФ у Новом Саду и мр *Милан Пойовић*. Извршни одбор Друштва бројао је 66 чланова, а у његовом саставу су била 3 члана из Подружнице — Суботица и 2 члана из Подружнице — Кикинда. Секретаријат Друштва бројао је 18 чланова у чијем саставу су била још два делегата из подружница Суботица и Кикинда.

Хемијско друштво Војводине се током 1981. године учланило у Савез хемичара и технолога Југославије.

Хемијско друштво Војводине је прихватило предлог да преузме администрацију Уније хемијских друштава Југославије, чије седиште се од 1. јануара 1982. године сели из Београда у Нови Сад.

За председника Уније изабрана је академик др *Паула Пушанов*, а за секретара др *Ferenc Gadl*.

НАУЧНЕ И СТРУЧНЕ МАНИФЕСТАЦИЈЕ

Десети југословенски конгрес студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем.

Шеснаестог и 17. децембра протекле године одржан је у Новом Саду X југословенски састанак студената чисте и примењене хемије са међународним учешћем. Овај скуп најмлађих хемичара од прошле године прерастао је у конгрес чиме је стекао шири значај. У протеклих 10 скупова изложено је око 450 студентских научних радова из свих подручја хемијских наука и скоро из целе наше земље. Највећи број учесника био је из универзитетских центара Новог Сада, Београда и Љубљане, а од страних учесника највећи број потиче из Мађарске, Чехословачке, Немачке Демократске Републике, Пољске, Италије и Француске. Усвојено је да се место одржавања конгреса сели из године у годину из једног универзитетског центра у други. Организацију XI Конгреса прихватили су студенти из Љубљане и Словенско хемијско друштво.

На прошлогодишњем X конгресу, уводно предавање одржао је др Душан Каназир, председник САНУ, са темом: „Канцерогеноза индикована хемијским једињењима — рак данак хемијској и технолошкој револуцији”.

Истовремено је изложено 55 саопштења, од којих је један део приказан преко постера. Учесници су били из Љубљане, Загреба, Бања Луке, Тузле, Крагујевца, Београда, Зрењанина и Новог Сада. Од иностраних учествовали су из Братиславе, Халеа, Будимпеште, Дебрецена и Сегедина.

Савештовање о ојачаним полиестрима

Јуна 1981. године Хемијско друштво Војводине је склопило споразум о сарадњи са Друштвом пластичара и гумараца из Загреба, на основу чега је у Новом Саду организовано дводневно Саветовање посвећено ојачаним полиестрима. Саветовање је одржано у просторијама Технолошког факултета 1. и 2. октобра, уз учешће преко 120 заинтересованих из целе земље, а под покровитељством Нафтагас-ХИНС.

III састанак хемичара Војводине

Састанак ће се одржати 1. и 2. јуна 1982. године у Новом Саду за који је изабран Научни и Организациони одбор који је припремио и послао I обавештење.

III југословенски симпозијум аналитичке хемије

Као пратећа манифестација III саветовања хемичара Војводине, одржаће се 1. и 2. јуна 1982. године III југословенски симпозијум аналитичке хемије. Ову манифестацију у име Уније хемијских друштава Југославије организује Хемијско друштво Војводине.

VII југословенски конгрес чисте и примењене хемије

Конгрес ће се одржати од 19—24. септембра 1983. године у Новом Саду. Иницијативни одбор је на свом састанку од 4. II 1981. године разматрао неопходне прелиминарне припреме, дати су предлози за састав научног и организационог одбора, као и других радних тела Конгреса. У наступајућем периоду треба да буде готово I обавештење.

На 8. међународном састанку председника хемијских друштава кога је организовала Унија хемијских друштава Југославије, присуствовали су и председник Хемијског друштва Војводине, др Ференц Гал и академик др Паула Путанов.

ПЛЕНАРНИ САСТАНЦИ ДРУШТВА

У протеклом периоду организовано је више пленарних састанака Друштва на којима су предавања држали познати стручњаци из иностранства, а исто тако је на једна од таквих седница конституисана и најмлађа секција Друштва — Секција за каталонмј

РАД ПОДРУЖНИЦА ХДВ

Подружница — Зрењанин

Подружница је у 1981. години као и ранијих година активно радила. Одржано је 6 предавања на којима је укупно присуствовао 261 слушаалац. Осим тога, чланови Подружнице посетили су фабрику тепиха „Пролетер“ и фабрику лекова „Југоремедија“ у Зрењанину.

Одржана су следећа предавања:

1. Др Мирјана Војиновић: „Остаци резидуа пестицида у храни”,
2. Милорад Мартинов, дипл. инж. и Марика Пушкан, дипл. инж.: „Нова достигнућа у производњи машинских тепиха”.
Ово предавање је одржано у фабрици „Пролетер“ у Зрењанину.
3. Проф. др Драгомир Виторовић, ПМФ, Београд: „Нови хемијски извори енергије”.
4. Жука Миклош, mg pharm.; „Модерни фармацеутски препарати”.
Ово предавање је одржано у фабрици лекова „Југоремедија“ у Зрењанину.
5. Проф. др Борислав Томић, Технолошки факултет, Нови Сад: „Супституција дизела биљним уљима”.
6. Доц. др Ратко Јанков, ПМФ, Београд: „Структура и начин деловања анти-биотика”.

Извршни одбор Подружнице је одржао 7 састанака на којима су увек присуствовали скоро сви чланови Одбора. Одбор се бавио свим задацима значајним за делатност и програм рада Подружнице. Делегати Подружнице у Хемијском друштву Војводине и у Председништву СХД су такође били веома активни.

На Годишњој скупштини, одржаној 11. XII 1981. године, примљен је извештај о раду Подружнице и донет план рада за наредни период. За председника Подружнице са мандатом од 1 године изабран је дипл. инж. *Шван Ерне*, досадашњи секретар. У протеклој години конституисана је Подружница у Суботици. Изабран је Извршни одбор од 6 чланова и председник *Тамара Марић*, дипл. инж., професор ХТСШ. Појачана је и активност Друштва на окупљању чланова из Вршачке регије, тако да су створени предуслови за формирање Подружнице ХДВ у Вршцу. На активирању рада Подружнице из Кикинде нису постигнути никакви резултати.

РАД СЕКЦИЈА ХДВ

У оквиру ХДВ постоји 8 секција.

Наставна секција

За чланове Секције др Душан Ранчић је одржао предавање: „Улога догми у науци о материји”.

Председник Секције је др *Рожа Халаши*.

Секција за органску хемију

У оквиру рада Секције одржана су три пленарна предавања:

- проф. др Никола Молов, професор Хемијско-биолошког факултета, директор Института за органску хемију Универзитета „П. Хилендарски”, Пловдив, Бугарска;
- проф. др Желимир Прохаска, сарадник Академије наука у Институту за органску хемију у биохемију, Праг, Чехословачка;
- проф. др Стеван Иванов, професор Хемијско-биолошког факултета, шеф Катедре за хемијску технологију Универзитета „П. Хилендарски”, Пловдив, Бугарска;

као и семинар о теми: „Актуелни проблеми из примењене хемије” са три секцијска предавања:

- инж. Радослав Недић, „Новкабел”, Нови Сад,
- инж. Слободан Репић, „Рафинерија нафте”, Нови Сад,
- проф. др Борислав Томић, „Нафтагас”, Нови Сад.

Председник Секције је проф. др *Душан Миљковић*.

Секција за катализу

Секција за катализу је конституисана 2. јуна 1981. године. Планирана су два предавања у оквиру програма рада Секције, али су оба предавања одложена због заузетости предавача.

Секција за заштитну животну средину

У оквиру рада Секције у 1981. години нису одржавана предавања. Чланови Секције су активно учествовали у раду домаћих и међународних конгреса.

Председник Секције је др Душан Мишковић.

Секција за макромолекуле

Чланови Секције су показали велику активност у организовању Саветовања „Ојачани полиестри“ у заједници са Друштвом пластичара и гумараца, организацији стручне екскурзије и организовању девет предавања:

- др Борислав Томић, „Нафтагас“, Нови Сад: „Билансно стање олефина у индустрији у САПВ“,
- мр Светозар Илић, ХИНС, Нови Сад, : „Синтеза и особине аминовалдехидних смола“,
- дипл. инж. Предраг Протић и дипл. инж. Предраг Лукић, ЛТЦП-ХИП „Петрохемија“, Панчево: „Тврде ПВЦ формулације, I Стабилизација, II Модификација“,
- др Зоран Петровић, Институт за петрохемију, ТФ, Нови Сад, „Пластичне пене (целуларни материјали)“,
- дипл. инж. Даринка Ђукановић, ТМФ, Београд, „Испитивање термичке постојаности арил-супституисаних полиметакрилата и полиитаконата“,
- Dr Joseph Flynn, National Bureau of Standards, Вашингтон, САД, „Изучавање деградације полимера термогравиметријом“,
- дипл. инж. Богдан Рапајић, Фабрика полиестар-фолија, Бор: „Добијање и особине биаксијално оријентисаног филма“,
- проф. др Слободан Јовановић, ТМФ, Београд: „Радикална полимеризација винилних мономера до високих степена конверзије“,
- др Драгослав Стојиљковић, Институт за петрохемију, ТФ, Нови Сад: „Кинетика и механизам полимеризације у организованим системима мономера“.

Председник Секције је др Зоран Пејтровић.

Секција за биохемију

Током 1981. године за чланове Секције је одржано седам предавања:

- В. Лесковац: „Утисци са пута по Савезној Републици Немачкој“,
- : „Линија хибридних ћелија неробластома и глиома“,
- М. Ступар: „Примена плазмида у генетском инжењерингу“,
- В. Лесковац: „Електрон-транспортни систем микрозом“,
- М. Стануловић: „Од хемије супстанце до лека“,
- Ј. Поповић: „Фармакокинетика“,
- Б. Банић: „Неуротрансмитери“,
- М. Ступар: „Ћелија рака као модел за истраживање еволуционе избалансираниости једра и цитоплазме“.

Председник Секције је Владимир Лесковац.

Секција за аналитичку хемију

У протеклом периоду за чланове Секције за аналитичку хемију организована су следећа пленарна предавања:

- Ken Martin, Sales Engineer „Joyce-Loebel“ (Енглеска): „Програм научно-истраживачке опреме фирме „Joyce-Loebel“;
- Prof. Laszlo J. Csany, Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Attila Jozsef University, Szeged, (Мађарска): „Разлагање водоник-пероксида катализовано са OsO_4 ;

- dr Bertil Holmberg, University of Lund (Шведска): „Термодинамика комплексирања сребро(І)-ексо-аниона у растопима нитрата“;
- dr Robert Reeves, Лабораторија за електрохемију границе фаза, Медон, (Париз): „Нова схватања о двоструком слоју“.

Чланови Секције су активно учествовали у раду научних скупова у земљи и иностранству. Др Ferenc Gaál је први пут као представник наше земље учествовао у раду Радне групе за аналитичку хемију Федерације европских хемијских друштава у Хелсинкију.

Секција за хемију и технологију хране

Током 1981. године Секција из оправданих разлога није активно радила. Нису организована предавања и једини вид активности је био посета Прехрамбеном комбинату „Таково“ у Горњем Милановцу и Фабрици сокова и концентрата „Вино Жупа“ у Александровцу.

Председник Секције је др *Дешмир Шули*.

Секција за хемијско инжењерство

Током 1981. године рад Секције је био интензивнији него претходних година. За чланове Секције одржана су следећа предавања:

- др Горан Јовановић, ТМФ, Београд: „Хемијско-инжењерски аспект сагоревања угља у флуидизованом слоју“;
- dr Arggyros Spyridonis, научни сарадник Центра за нуклеарна истраживања „Демокритос“, Атина, Грчка: „Соларна енергија истраживања и примена у Грчкој“;
- др Ратомир Пауновић, Институт за петрохемију, Нови Сад: „Примена Redlich-Kwong једначине стања за предсказивање термодинамичких карактеристика и фазне равнотеже при хемијскоинжењерским прорачунима сепарационих операција и транспорта флуида“;
- др Мирјана Ђурић, Институт за петрохемију, Нови Сад: „Линеарно програмирање — теоријска основа и примена у хемијском инжењерству“.

Председник Секције за хемијско инжењерство је др *Миодраг Текић*.

БИБЛИОТЕКА СХД

Библиотека СХД-а има 17.482 свеске часописа. Од тога је приновљено у 1981. години 269 свезака. Примљено је 59 наслова страних часописа и 17 наслова домаћих:

Из Аргентине	1 наслов	Из Немачке Д.Р.	1 наслов
Из Белгије	1 наслов	Из Пакистана	2 наслова
Из Бугарске	5 наслова	Из Пољске	5 наслова
Из Грчке	1 наслов	Из Румуније	1 наслов
Из Енглеске	2 наслова	Из САД	9 наслова
Из Индије	1 наслов	Из СССР	6 наслова
Из Јапана	9 наслова	Из Финске	1 наслов
Из Кине	1 наслов	Из Француске	1 наслов
Из Мађарске	5 наслова	Из Чехословачке	5 наслова
Из Мексика	1 наслов	Из Швајцарске	1 наслов
		Свега	59 наслова

Библиотека има 686 књига. Од тога је у 1981. години приновљено 14 књига. Послате су копије чланака из часописа: Институту за хемију у Новом Саду и Машинском факултету у Крагујевцу. Послат је извештај о приновљеним страним часописима у току 1980. године Југословенском библиографском институту.

САСТАВ ИЗБОРНИХ ТЕЛА С.Х.Д.

У протеклом мандатном периоду Председништво, Управни одбор и Надзорни одбор СХД су сачињавали:

- *Председништво*: Драгутин Дражић — председник, Љубица Врховац — секретар, Аст Теодор, Величковић Јован, Виторовић Драгомир, Вујадиновић Ненад, Вучуровић Душан, Деспић Александар, Јеротијевић Стеван, Јовановић Јован,

Миљковић Душан, Михаиловић Михаило, Мићовић Иван, Мишковић Борявоје, Пергал Мирослав, Петковић Ђорђе, Радошевић Милорад, Рекалић Владимир, Ристовић Љубиша, Татић-Јањић Озра и главни уредници публикација Друштва: Арсенијевић Станимир, Аџић Радослав и Рибникар Слободан.

— *Учлани одбор*: Арсенијевић Станимир, Аст Теодор, Аџић Радослав, Атанасоски Радослав, Бастић Боривоје, Бастић Милан, Богосављевић Миодраг, Бугарски Миливоје, Валчић Андреја, Вајганд Вилим, Величковић Јован, Веселиновић Драган, Вигћевић Србољуб, Видојевић Нада, Виторовић Драгомир, Војиновић Мирјана, Врачар Рајко, Врховац Љубица, Врвић Мирослав, Вујадиновић Ненад, Вулићевић Љилана, Вучуровић Душан, Гал Олга, Гал Ференц, Гашић Мирослав,

Гашић Олга, Грујић Стојан, Дедијер Александар, Димитријевић Никола, Драганић Иван, Дражић Драгутин, Ђорђевић Спасоје, Ђурић Чедомир, Ђурковић Олга, Илић Војислав, Јанков Ратко, Јанчић Миодраг, Јањић Томислав, Јаховић Михаило, Јовановић Данка, Јовановић Јован, Јовановић Милутин, Јовановић Момир, Јовановић Радмила, Јовановић Милија, Јанаћковић Тома, Јоветић Момчило, Константиновић Станимир, Косанић Мирослав, Крсмановић Војин, Леко Марко, Леко Милан, Лоренц Љубинка, Љуштина Милош, Мајданац Љилана, Маркуш Адам, Микијељ Војин, Милосављевић Емил, Милосављевић Милица, Милосављевић Светлана, Милосављевић Слободан, Милорадовић Милан, Миловановић Јован, Милутиновић Никола, Мимица Анте, Миљковић Душан, Миtroвић Милан, Милић Душан, Миоч Убавка, Мићовић Иван, Мук Аурора, Мушкатировић Милан, Мишковић Боривоје, Мишковић Надежда, Нешић Славко, Никетић Светозар, Николић Бранислав, Николић Вера, Николић Томислав, Павловић Бошко, Павловић Владимир, Пастор Тибор, Пејовић Владимир, Пергал Мирослав, Петковић Ђорђе, Петровић Душанка, Петровић Зоран, Петровић Слободан, Плавишић Миленко, Полети Дејан, Попов Константин, Поповић Звонимир, Пфент Петар, Рабреновић Мила, Радошевић Милорад, Ракочевић Милоје, Рекалић Владимир, Ристовић Љубиша, Рибникар Слободан, Ристић Момчило, Ристић Слободан, Рогулић Милена, Скала Дејан, Смиљански Смиљана, Стефановић Јован, Стефановић Милутин, Стевић Смиљка, Стојиљковић Александра, Стојковић Даринка, Тадић Живорад, Татић-Јањић Озра, Тенц-Поповић Мирјана, Толић Александар, Томић Борислав, Томић Драган, Тецилазић Марија, Ђелап Миленко, Ђосић Мила, Ускоковић Драгољуб, Филиповић Јованка, Халаши Рожа, Џокић Димитрије, Шапер Радомир, Шеша Дарко, Шкундрић Петар, Шолаја Богдан, Шурјановић Милена, Шћепановић Вера, Шуљц Делимир.

Према Статуту СХД, чланови Управног одбора су по својој функцији и председници подружница и секција Друштва, као и почасни чланови СХД.

Председници подружница: Аврамовић Живадин — Врање, Гутман Иван — Крагујевац, Ђукић Славољуб — Краљево, Костић Светолик — Лесковац, Премовић Павле — Ниш, Станковић Звонко — Бор, Милошевић Градимир — Крушевац, Нешовић Драгојле — Титово Ужице.

Председници секција: Вајганд Ђурђица, Јовановић Слободан, Михаиловић Драгица, Дорословачки Иван, Костић-Гвозденовић Љилана, Мијовић Василије, Вукановић Дамјана, Виторовић Олга, Чековић Живорад, Турчић Мирослав, Мошић Александар, Ђелинео Александар, Вуковић Драгољуб.

Почасни чланови: Деспић Александар, Диздар Зденко, Драгојевић Милосав, Јеротијевић Стеван, Кончар-Ђурђевић Слободан, Леко Александар, Михаиловић Михаило, Пајевић Милан, Радосављевић Слободан, Савић Павле, Стефановић Ђорђе, Трпинац Павле, Цанић Велимир, Шеша Јован.

Надзорни одбор су сачињавали: Јоксимовић-Тјапкин Слободанка — председник, Андрејевић Владимир, Васовић Душан, Миленковић Војин.

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-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. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

<i>Т. Ј. Пасџор</i> : Кулометријске неутрализационе и редокс-титрације у неводеним срединама (Преглед)	153
* <i>Д. А. Миљковић и К. М. Гаши</i> : Нови синтетички приступ за 3 β -ацетокси-17-пи-колинилиден-5-андростен-16-он	173
* <i>И. Гујман и Ј. Јурањић</i> : О зависности расподеле π -електронског набоја од мо-лекулске топологије. II.	183
<i>З. С. Пејровић и Ц. Мешић</i> : Утицај степена умрежења на особине епоксидних смола	189
* <i>Љ. Ј. Богуновић, М. Д. Драгојевић, С. В. Рибникар и У. Б. Миоћ</i> : Испитивање ути-цаја растварача на водоничну везу у растворима органосилоксандиола	199
* <i>М. Р. Томашевић-Чановић и Д. С. Веселиновић</i> : Испитивање флуоридних комплекса алуминијума у систему вода — етанол	205
* <i>С. М. Радић</i> : Проучавање синтеровања у систему $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$	211
<i>Д. Ковач, М. Вељковић, М. Милетић и К. Ф. Змбов</i> : Јонизациони потенцијал мо-лекула AuLi и енергија везе јона AuLi^+ (Белешка)	217
<i>Српско хемијско друштво</i> : Годишњи извештај за 1981. годину	219

*На страном језику

CONTENTS

* <i>T. J. Pastor</i> : Coulometric neutralization and redox titrations in non-aqueous media (Review)	153
<i>D. A. Miljković and K. M. Gaši</i> : A novel synthetic approach to 3 β -acetoxy-17-picolinyli-dene-5-androsten-16-one	173
<i>I. Gutman and I. Juranić</i> : On the dependence of π -electron charge distribution on mo-lecular topology. II	183
* <i>Z. S. Petrović and Dž. Mešić</i> : Effect of the degree of crosslinking on properties of epoxy resins	189
<i>Lj. J. Bogunović, M. D. Dragojević, S. V. Ribnikar and U. B. Mioč</i> : Estimation of the solvent effects on hydrogen bonds in solutions of an organosiloxanediol	199
<i>M. R. Tomašević-Čanović and D. S. Veselinović</i> : Investigation of fluoride complexes of aluminium in water — ethanol systems	205
** <i>S. M. Radić</i> : A study of sintering of the $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ system	211
<i>D. Kovač, M. Veljković, M. Miletić and K. F. Zmbor</i> : The ionization potential of the AuLi molecule and the binding energy of the AuLi^+ ion (Note)	217
* <i>The Serbian Chemical Society</i> : Annual Report for the year 1981	219

*In Serbo-Croatian, **In Russian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИПРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

Srpske...
DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 6 NO



БЕОГРАД
1982

PHYSICAL SCIENCE

NUV 12 1982

LIBRARY

Гласник Хемиског друштва Београд је гласило Српског хемиског друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део широкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемиског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 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: СТЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНОВИЋ,
Д. СУНКО, П. ТРИПАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЈ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРАЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ,
М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШТЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемиско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

MICROBIOLOGICAL TRANSFORMATION OF STEROIDS. VIII.
FERMENTATION OF ANDROSTANE 2,3-EPOXIDES BY *Helicostylum*
piriforme AND BY *Curvularia clavata* Jain¹

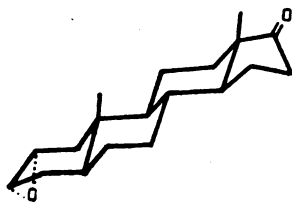
RATKO M. JANKOV, VUKIĆ ŠOŠKIĆ and MILUTIN STEFANOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia*

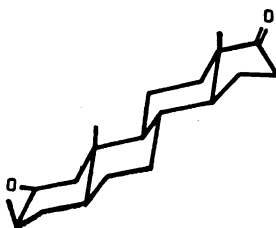
(Received 16 March 1982)

Two configurational isomers of the androstane epoxides: 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstan-17-one (I) and 2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstan-17-one (II) were subjected to microbiological hydroxylation using the microorganisms *Helicostylum piriforme* and *Curvularia clavata* Jain. *H. piriforme* effected hydroxylation of the 2 α ,3 α -epoxide in the 7 α -position although under the same conditions the 2 β ,3 β -epoxide was not hydroxylated. The hydroxylation of both epoxides was more efficient with *C. clavata*: several products with hydroxyl groups in position 9 α -, 14 α -, and 16 α - were isolated and identified. Most of the isolated substances have not been previously described.

As part of our continuing interest in the enzymatic hydroxylation of steroids we were interested in examining the effects of structure on the acceptability of steroidal substrates to the two microorganisms *Helicostylum piriforme* (CBS 48069) and *Curvularia clavata* Jain (Family Dematiaceae). These two microorganisms are known to hydroxylate steroids of the androstane series^{2,3} and in this paper we describe our results using the isomeric 2 α ,3 α -⁴ and 2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstan-17-one⁵. These substances were chosen in order to ascertain whether the epoxide ring is a good „binding point“ of the steroid to the enzyme (*cf.* the hydroxyl and keto functions which have been used in earlier studies).



2 α ,3 α -Epoxy-5 α -
-androstan-17-one
(I)



2 β ,3 β -Epoxy-5 α -
-androstan-17-one
(II)

FERMENTATION OF 2 α ,3 α -EPOXY-5 α -ANDROSTAN-17-ONE (I)

The fermentation of the substrate (I) by *Helicostylum piriforme* gave a mixture of several hydroxylation products. Two substances have been isolated by column chromatography on silica-gel, and identified as (III) and (IV) (see Fig. 1).

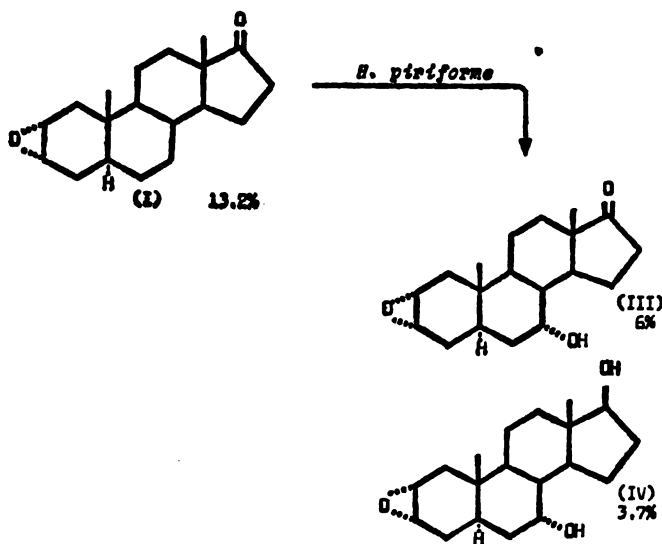


Fig. 1. Substances obtained by the enzymatic transformation of 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstan-17-one (I). Microorganism: *H. piriforme*

Feeding the epoxysteroid (I) to *Curvularia clavata* (Jain) resulted in the production of a multicomponent mixture. From the mixture one non-steroidal substance, and three steroidal hydroxylation products have been isolated and identified: (V), (VI), (VII) and (VIII) (see Fig. 2).

Transformation by *H. piriforme*

The least polar substance isolated by column chromatography was the starting material (I).

The next product obtained by elution was (III), isolated in 6.3% yield. Various spectral data, given in the Experimental, led to the conclusion that the product (III) was 2 α ,3 α -epoxy-7 α -hydroxy-5 α -androstan-17-one. Its IR spectrum showed the presence of a hydroxyl group, having a peak at 3440 cm⁻¹. From the NMR it was possible to conclude that the epoxy ring was still present in the molecule, having a characteristic two proton multiplet at (δ) 3.1. A multiplet at (δ) 4.0 was assigned to the proton geminal to a hydroxyl group (secondary alcohol). The calculated positions of signals for angular methyl groups (Table I) supports the presence of a 7 α -hydroxyl group.

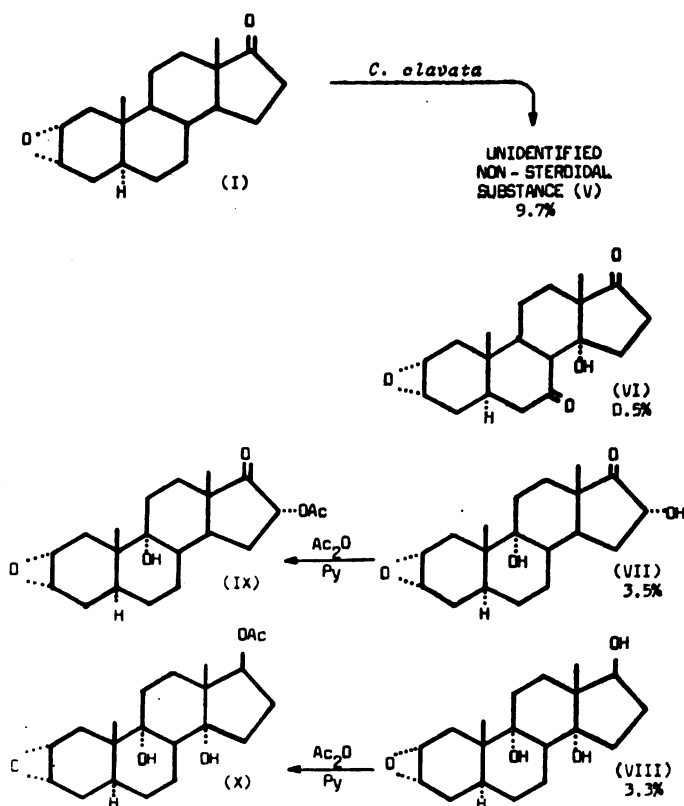


Fig. 2. Substances produced by enzymatic transformation of 2α,3α-epoxy-5α-androstan-17-one (I). Microorganism: *C. clavata* Jain.

This conclusion was corroborated by the data obtained from the mass spectrum of the substance (III), whose molecular ion appeared at m/e 304. The latter value suggested the molecular formula $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$, which was verified by the result of an elemental analysis. The substance 2α,3α-epoxy-7α-hydroxy-5α-androstan-17-one (iii) has not been previously described in the literature.

The next product, which was eluted from the column in 3.7% yield was assigned structure (IV). The IR spectrum showed the presence of a broad band at 3400 for the hydroxyl group and the carbonyl band present in the starting substrate (II) was no longer present. NMR confirmed that the epoxide was still intact and the two protons geminal to the two hydroxyl groups (δ 4.50) support the existence of two secondary alcohol functions. The calculated values for the chemical shifts for angular methyl groups (Table I) indicated that the locations of the hydroxyl groups are positions 7 and 17, the latter being formed by the microbial reduction of the 17-ketone. These observations are further supported by the mass spectrum of (IV) (M^+ 306 amu corresponding to a molecular formula of $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$). The substance IV has not previously been described.

Transformation by C. clavata Jain

The enzymatic transformation of the substrate (I) performed by *C. clavata* Jain gave rise to a series of four products: (V), (VI), (VII) and (VIII) (see Fig. 2).

The product (V) was obtained by direct crystallization of the crude chloroform extract. It appears to be a nonsteroidal molecule, with the molecular formula $C_{12}H_{12}O_5$. The structure of this substance has not been elucidated so far.

All other products of this transformation were obtained by column chromatography. The first product eluted from the column was the substance (VI), isolated in 0.5% yield. The IR spectrum of the substance shows the presence of a broad and intense band for a hydroxyl group at 3540 cm^{-1} , and two bands at 1760 and 1720 cm^{-1} for carbonyl groups in five membered and six membered rings respectively. NMR exhibits the presence of two protons (above) in an epoxy ring, but there are no protons geminal to the hydroxyl groups, indicating that a tertiary alcohol is present. All these spectral data, as well as data provided by chemical shifts for angular methyl groups in the NMR (see Table I) led to the formulation of an hydroxylation product: $2\alpha,3\alpha$ -epoxy- 5α -androstane- $7,17$ -dione- 14 -ol (VI).

The second product obtained, in 3.5% yield, was substance (VII), whose spectral and other data pointed to the $2\alpha,3\alpha$ -epoxy- 5α -androstane- $9\alpha,16\alpha$ -diol- 17 -one, as being the product. The IR spectrum showed the presence of a broad hydroxyl band at 3440 cm^{-1} and a ring D keto band at 1750 cm^{-1} . The NMR spectrum exhibits the presence of the epoxy ring, as well as the presence of two signals at 4.48 and 4.32, one being from an OH proton, and the other from the proton adjacent to the hydroxyl group. The molecular ion M^+ at m/e 320, pointed to the molecular formula: $C_{19}H_{28}O_4$, which is in accordance with the microanalysis. The acetylation of (VII) gave the corresponding monoacetate: 16α -acetoxy- $2\alpha,3\alpha$ -epoxy- 5α -androstane- 9α -ol- 17 -one (IX). The spectrum of the monoacetate (IX) still exhibits the presence of a hydroxyl group. NMR showed the 3 proton acetyl singlet at 2.12 and the proton absorption at 4.48 had disappeared. The signal at 4.32 was shifted, after acetylation, to δ 5.21. The molecular ion in the mass spectrum was at m/e 362. None of the substances (VII) and (IX) have been previously described.

The next product isolated was (VIII), eluted in 3.3% yield. All data indicated the existence of two newly introduced hydroxyl groups in the molecule, and pointed to the formula: $2\alpha,3\alpha$ -epoxy- 5α -androstane- $9\alpha,14\alpha,17\beta$ -triol (VIII). All spectral data indicated the existence of three hydroxyl groups, two being tertiary and the third being obtained by microbial reduction of the 17 -keto group. The mass spectrum and microanalysis agree with the formula $C_{19}H_{30}O_4$, and the positions of two newly introduced hydroxyl groups were calculated from the positions of angular methyl groups in the NMR spectrum of the acetate (Table I). Upon acetylation this substrate gave the corresponding monoacetate: 17β -acetoxy- $2\alpha,3\alpha$ -epoxy- 5α -androstane- $9\alpha,14\alpha$ -diol (X). Compounds (VIII) and (X) have not been previously described.

FERMENTATION OF $2\beta,3\beta$ -EPOXY- 5α -ANDROSTANE- 17 -ONE (II)

The stereoisomeric $2\beta,3\beta$ -epoxide (II) was submitted to the microbial transformation with the same strain of microorganisms *H. piriforme* and *C. clavata*

TABLE I. The positions of proton signals from angular methyl groups of steroidal substances obtained by microbial transformation of 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstan-17-one (I). The positions are given in Hz for a 60 MHz apparatus^{6,7}.

Substance	III			IV			VI			VII			IX			X		
	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18
5 α ,14 α -androsterane																		
2 α ,3 α -epoxy	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5
7 α -OH	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5	-1.0	-0.5
7-keto	-0.5	0.5	-0.5	0.5	-0.5	0.5	-0.5	0.5	-0.5	0.5	-0.5	0.5	-0.5	0.5	-0.5	0.5	-0.5	0.5
9 α -OH	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
14 α -OH	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16 α -OH	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16 α -OAc	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
17-keto	1.0	10.0	/	/	1.0	10.0	1.0	10.0	1.0	10.0	1.0	10.0	1.0	10.0	1.0	10.0	1.0	10.0
17 β -OH	/	/	0.0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
17 β -OAc	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Calculated:	47.0	51.5	46.0	43.5	64.0	58.5	55.0	51.0	57.0	52.0	55.0	53.0	55.0	53.0	55.0	53.0	55.0	53.0
Found:	46.0	49.0	47.0	43.0	63.0	56.0	56.0	48.0	56.5	49.0	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5

Jain. All the products isolated and identified are presented in Figs 3 and 4. The isolation and separation procedures applied, and identifications of the substances obtained were essentially as above, for the 2 α ,3 α -epoxy isomer (I).

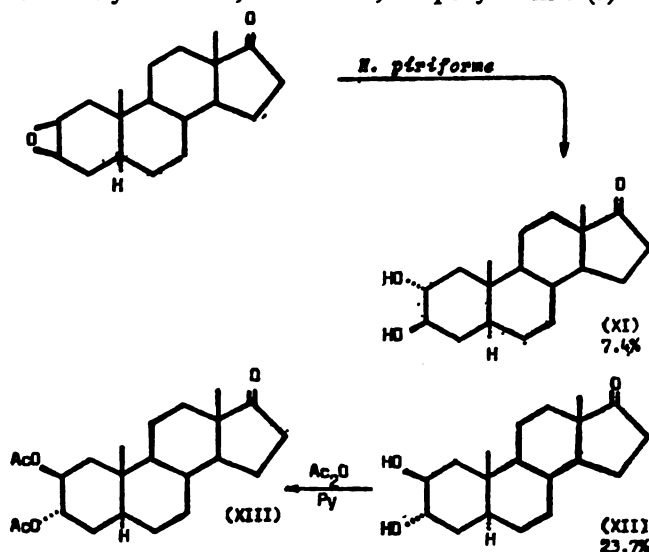


Fig. 3. Transformation by *H. piriforme*

The least polar substance eluted was the starting epoxide (II) (21% recovery).

The next isolated product was (XI), obtained in 7.4% yield. From the spectral and other data it was obvious that we have obtained a vicinal diol with no epoxy group in the molecule. The spectral data, as well as the data from Table II (values for chemical shifts for methyl groups in NMR), suggested the structure for (XI): 5 α -androstane-2 α ,3 β -diol-17-one.

Further elution afforded (XII), in 23.7% yield. All spectral data indicated (XII) being the other diol isomer: 5 α -androstane-2 β ,3 α -diol-17-one. Acetylation of (XII) gave the corresponding diacetate: 5 α -androstane-2 β ,3 α -diacetoxy-17-one (XIII).

TABLE II. Position of proton signals from angular methyl groups of steroidal substances obtained by microbial transformation of 2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstan-17-one (II). The positions are given in Hz for a 60 MHz apparatus^{6,7}.

Substance	XI		XII		XIII		XV	
	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18	C-19	C-18
5 α ,14 α -androstane	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5	47.5	41.5
2 β -OH	15.0	0.5	15.0	0.5	/	/	/	/
2 α -OAc	/	/	/	/	/	/	5.0	1.0
2 β -OAc	/	/	/	/	9.0	0.0	/	/
3 α -OH	/	/	0.0	0.5	/	/	/	/
3 β -OH	2.0	0.5	/	/	/	/	/	/
3 α -OAc	/	/	/	/	1.5	1.0	/	/
3 β -OAc	/	/	/	/	/	/	3.0	0.5
14 α -OH	/	/	/	/	/	/	0.0	7.0
17-keto	1.0	10.0	1.0	10.0	1.0	10.0	1.0	10.0
Calculated:	65.5	52.5	63.5	52.5	59.0	52.5	56.5	60.0
Found:	62.5	51.5	63.5	52.5	56.5	51.0	58.0	59.5

Transformation by C. clavata Jain

On submission to the microbial transformation by *C. clavata*, 2 β ,3 β -epoxide (II) gave a mixture of products. From the crude extract, by crystallization, it was possible to isolate the same non-steroidal substance (V), as in the fermentation of 2 α ,3 α -epoxide (I) (see Fig. 2).

Chromatography of the mother liquor, after crystallization of (V), afforded just one product in the pure form and quantity which was sufficient for structural elucidation. It was 5 α -androstane-17-one-2 α ,3 β ,14 α -triol (XIV) in 2.51% yield. There is a broad band in the IR spectrum of this substance, with the absorption for carbonyl group at 1740 cm^{-1} . The NMR spectrum was recorded in D_6DMSO , and showed that the epoxy ring was opened, giving secondary hydroxyl groups. M^+ in the mass spectrum at m/e 322 pointed to the existence of a third, tertiary hydroxyl group, which corresponds to the molecular formula of $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$. The acetylation of (XIV) gave the corresponding diacetate: 2 α ,3 β -diacetoxy-5 α -androstane-14 α -ol-17-one (XV). The spectral data of the acetate, as well as the data from Table II for chemical shifts for the methyl groups in the NMR spectrum, suggested that the structures of these substances were (XIV) and (XV), neither of which are known compounds.

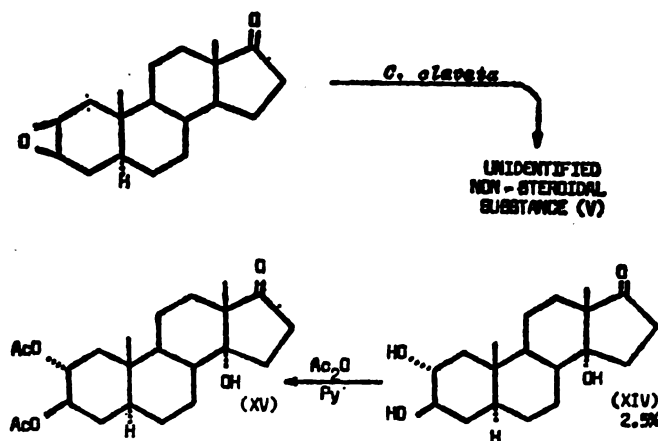


Fig. 4. Substances obtained by the enzymatic transformation of 2 β ,3 β -epoxy-2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstane-17-one (II). Microorganism: *C. clavata* Jain.

The results we obtained in this work show that both 2,3-epoxide isomers were susceptible to the microbial transformation by both *H. piriforme* and *C. clavata* Jain. Certain differences exist between α - and β -isomers. *H. piriforme* was able to hydroxylate 2 α ,3 α -epoxide in the 7 α -position, without the opening of an epoxide ring. Transformation of the 2 β ,3 β -epoxide with the same microorganism gave only the vicinal diol, originating from the epoxide. The process of the epoxide ring opening of steroidal epoxide during microbial transformation is known⁸. This process is not the result of the action of steroidhydroxylases, but of some other enzyme system.

C. clavata was more efficient in the hydroxylation of the steroid 2 α ,3 α -epoxide (I) in different positions: 7 α -, 9 α -, 14 α - and 16 α - (products VI, VII, VIII and XIV), whereas the transformation of the 2 β ,3 β -epoxide resulted in an opening of the epoxide ring (XI and XII), followed by hydroxylation (XIII).

All the results of hydroxylation could possibly be explained as follows:

The epoxide oxygen is, in general, sufficient for fixing the steroid molecule to the enzyme surface in the same way as the hydroxy- or keto-groups in C—2 or C—3 positions.

The α or β orientation of epoxides affected the result of hydroxylation. The 2 α ,3 α -epoxide was much more susceptible to the hydroxylation.

It could be concluded that the hydroxylases from both microorganisms have similar steric requirements for substrate, so that the steroid can attach to the enzyme surface only by its α side. If this assumption is correct, the hydroxylation of 2 β ,3 β -epoxide followed by the previous opening of the epoxide ring is the most probable route for the formation of (XIV).

EXPERIMENTAL

Melting points (uncorrected) were taken on a Büchi melting point apparatus. Infrared spectra were recorded (in KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer Model 337. NMR spectra were determined with a Varian A-60, using CDCl₃ (unless stated otherwise) as solvent, with TMS as internal standard. Mass spectra were recorded on a Varian-MAT CH-5. Optical rotations were determined in 1% solution, on Perkin-Elmer Model 141 MC. Form microbial fermentation a New Brunswick Scientific Co. Inc. Model FS-607 fermentor was used, provided with six containers, each having a useful volume of 3 liters.

Fermentation conditions and separation procedures applied here are described in some previous publications^{2,3}.

Fermentation of 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstan-17-one by H. piriforme

The enzymatic conversion of 1.9 g of 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstan-17-one preceded during 24 h and gave 1.3 g of a crude product. The extract was chromatographed on 60 g of silica gel (Merck, 0.05—0.2 mm). The column was packed in benzene, and then eluted first with benzene, and subsequently the mixtures of benzene and ether, the percentage of the latter being increased up to 40%.

Elution with 5% ether in benzene gave 250 mg of unreacted starting material 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstan-17-one (I). The m.p. of the recovered material was 127°C, and IR spectrum was identical with the spectrum of an authentic sample.

By further elution 120 mg of 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstan-7 α -ol-17-one (III) was isolated. Rectification from ethyl acetate gave a sample with a m.p. 230°. IR $\nu_{\max}$: 3440, 1720 cm⁻¹. NMR ppm (δ): 0.78 3H s (C—19), 0.84 3H s (C—18), 3.10 2H m (broad, with the base 15 Hz for 2 β protons), and 4.7 1H (C—7 β proton). Mass spectrum: M⁺ at *m/e* 304 (30%), and other typical ions at *m/e* 286 (15%), 271 (12%), 176 (33%), 139 (13%), 119 (12%) and 70 (85%). Anal. Calcd. for C₁₉H₂₈O₂: C, 74.96; H, 9.27. Found: C, 74.06; H, 9.03.

Next substance obtained by further elution with an ether-benzene mixture was 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstane-7 α ,17 β -diol (IV) in 70 mg yield. Recrystallization from propyl ether a pure sample was obtained with m.p. 120—121°C. IR $\nu_{\max}$: 3400 cm⁻¹. NMR ppm (δ): 0.85 3H s (C—18), 0.81 3H s (C—19), 5.13 2H m (with the base 10 Hz for 2 β and 3 β protons), and 4.55 2H m (broad, with base for 40 Hz 7 β and 17 β protons).

Mass spectrum: M⁺ at *m/e* 306 (7%), the base peak at *m/e* 43 (100%), and other typical ions at *m/e* 288 (10%), 273 (3%), 277 (3%), 176 (4%), 149 (7%). Anal. Calcd. for C₁₉H₃₀O₃: C, 74.47; H, 9.87. Found: C, 72.07; H, 9.86.

Further elution gave no more substances in sufficient quantity or state of purity to be identified by chemical or instrumental methods. The smaller amount of crystals representing mixtures in a total yield of 520 mg was obtained.

Fermentation of 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstane-17-one by C. clavata

Transformation was carried out with 3.6 g of 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstane-17-one. After the transformation was completed, the extraction gave 6.16 g of a crude mixture. The dissolving of the mixture in EtOAc, and recrystallization gave 350 mg of unidentified non-steroidal substance (V). The mother liquor was chromatographed by column chromatography on silica gel (180 g) (Merck, 0.05–0.2 mm) in benzene. The elution was with benzene a subsequently, the mixtures of benzene and ether, the percentage of the latter being increased up to 40%, and, finally with a gradient of methanol in benzene up to 20%.

As the least polar 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstane-14 α -ol-7,17-dione (VI). Recrystallization from EtOAc/hexane afforded 16.5 mg of pure, crystalline compound with m.p. 219–220°C. IR $\nu_{\max}$: 3550, 1760, 1720 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.93 3H s (C–18), 1.06 3H s (C–19), 2.80 1H s (15 β proton), 3.22 2H m (two protons above epoxide ring). Mass spectrum: M^+ at m/e 318 (1%), and other typical ions at m/e 304 (87%), 286 (90%), 170 (80%), 145 (85%). Anal. calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$: C, 71.67; H, 8.23. Found: C, 72.49; H, 8.1.

Further elution gave 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstane-9 α ,16 α -diol-7-one (VI). Recrystallization of this substance from EtOAc/hexane gave 170 mg of pure, crystalline compound m.p. 228–230°, $[\alpha]_D^{20} = +63$ (1.13 in MeOH). IR $\nu_{\max}$: 344H, 1750 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.78 3H s (C–18), 0.93 3H s (C–19), 3.20 2H m (above epoxy ring), 4.31 1H m, 4.48 1H s. Mass spectrum: M^+ at m/e 320 (48%), and other typical ions at m/e 302 (80%), 287 (75%), 211 (70%), 13 (87%). Anal. calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$: C, 71.22; H, 8.81. Found: C, 71.61; H, 8.54.

Acetylation of (VII) in pyridine with Ac_2O gave corresponding 16 α -acetate (IX). It was recrystallized from acetone having m.p. 249–251°. IR $\nu_{\max}$: 3580, 1750 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.82 3H s (C–18), 0.94 3H s (C–19), 2.11 3H s (acetate), 3.16 2H broad (above epoxy ring), 5.20 1H m (16 β proton). Mass spectrum: M^+ at m/e 362 (relative abundance 18%), and other typical ions at m/e 302 (100%), 287 (90%), 215 (35%), 149 (60%), 105 (85%).

As the most polar substance obtained by further elution was 2 α ,3 α -epoxy-5 α -androstane-9 α ,14 α ,17 β -triol (VIII). Recrystallization from EtOAc gave 135 mg of pure compound with m.p. 254–255°, $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ (0.956, MeOH). IR $\nu_{\max}$: 3470 and 4320 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.72 3H s (C–18), 0.82 3H s (C–19), 3.03 2H s (broad, protons above epoxide), 4.22 1H m (17 α proton), 5.04 1H s (from OH), 5.17 (proton from-OH). Mass spectrum: M^+ at m/e 322 (1%), and other typical ions at m/e 304 (82%), 286 (90%), 118 (93%), 103 (93%). Anal. calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$: C, 70.77; H, 9.38. Found: C, 70.90; H, 9.66.

Acetylation of (VIII) with Ac_2O in pyridine gave the corresponding 17 β -acetate (X). Recrystallization from EtOAc/hexane gave the sample with m.p. 170–172°. IR $\nu_{\max}$: 3480 and 1740 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.89 6H s (C–18 and C–19), 2.07 3H s (acetate), 3.15 2H s (broad, protons above epoxide), 5.15 1H m (17 α proton). Mass spectrum: M^+ at m/e 364 (1%), and other typical ions at m/e 346 (68%), 318 (223), 304 (35%), 286 (70%), 268 (60%).

Fermentation of 2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstane-17-one by H. piriforme

Microbial transformation was carried out in the same way as α -epoxide. 1.9 g of 2 β ,3 β -epoxide-5 α -androstane-17-one was submitted to the microbial transformation. After the transformation, the extraction gave 1.3 g of crude mixture. Chromatography was on 60 g of silica gel (Merck, 0.05–0.2 mm).

The least polar, and the first obtained by the chromatography was the starting substrate. Recrystallization from EtOAc gave 400 mg of pure crystals, m.p. 114–116°, whose IR spectrum was identical with the spectrum of 2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstane-17-one (II).

Further elution gave 5 α -androstane-2 α ,3 β -diol-17-one (XI). After recrystallization from EtOAc 140 mg of pure compound was obtained, with the m.p. 232–234°. IR $\nu_{\max}$: 2440 and 1740 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.88 3H s (C–18), 1.03 3H s (C–19), 3.75 2H d ($J \approx 10$ Hz) for protons 2 β and 3 α . Mass spectrum: M^+ at m/e 306 (100%), with other typical ions at m/e 291 (10%), 288 (10%), 273 (12%), 270 (8%), 262 (20%), 249 (8%), 232 (23%). Anal. calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_3$: C, 74.47; H, 9.87. Found: C, 73.71; H, 10.07.

Next substance obtained by further elution was 5 α -androstan-2 β ,3 α -diol-17-one (XII). Recrystallization from EtOAc gave 450 mg of pure crystalline compound having m.p. 241–243°. IR $\nu_{\max}$: 3520, 3460, 1540 and 1040 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.85 3H s (C–18), 1.02 3H s (C–19), 3.87 2H (protons from 2 α and 3 β positions). Mass spectrum M^+ at m/e 306 (100%), and other typical ions at m/e 291 (9%), 288 (6%), 264 (14%), 147 (12%), 121 (15%). Anal. calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$: C, 74.47; H, 9.87. Found: C, 74.59; H, 9.68.

Acetylation of (XII) with Ac_2O in pyridine gave the corresponding diacetate: 5 α -androstan-17-one-2 β ,3 α -diacetate (XIII), having m.p. 158°. IR $\nu_{\max}$: 1740, 1760 and 1230 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.83 3H s (C–18), 0.92 3H s (C–19), 1.99 3H s (acetate), 2.02 3H s (acetate), 4.83 2H s (for two equatorial protons from 2 α and 3 β). Mass spectrum: M^+ at m/e 396, and other typical ions at m/e 330 (18%), 288 (100%), 270 (30%), 166 (30%), 165 (28%).

Fermentation of 2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstan-17-one by *C. clavata*

The transformation was carried out with 3.6 g of 2 β ,3 β -epoxy-5 α -androstan-17-one (II). After the transformation was completed, the extraction gave 5.03 g of a crude mixture. Crystallization from EtOAc gave 65 mg of the crystalline product whose spectra were identical with the spectra of unidentified non steroidal substance (V), obtained in transformation of 2 α ,3 α -epoxide (I) by *C. clavata* Jain.

The mother liquor was chromatographed on silica gel (150 g, Merck, 0.05–0.2 mm), as previously described. The first and the only substance which was isolated in sufficient quantity for estimating the structure was 5 α -androstan-2 α ,3 β ,14 α -triol-17-one (XIV). Recrystallization from acetone gave 121 g of a crystalline product m.p. 256–258°. IR $\nu_{\max}$: 3440, 1740 cm^{-1} . NMR ppm (δ) – recorded in DMSO- d_6 : 0.84 3H s (C–18), 0.92 3H s (C–19), and 3.55, 4.05 and 4.28. Mass spectrum: M^+ at m/e 322 (90%), and 307 (100%). Anal. calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$: C, 70.77; H, 9.38. Found: C, 70.01; H, 9.15.

Acetylation of (XIV) in pyridine with Ac_2O gave corresponding 2 α ,3 β -diacetate (XV), which, after recrystallization from acetone, had m.p. 224–225°C. IR $\nu_{\max}$: 3490, 1760, 1720, 1240 cm^{-1} . NMR ppm (δ): 0.97 3H s (C–19), 1.00 3H s (C–18), 2.06 3H s (acetates), 2.09 3H s (acetate) 4.90 2H broad (protons geminal to acetates). Mass spectrum: M^+ at m/e 406 (50%), and other ions at m/e 346 (90%), 304 (80%), 286 (85%), 271 (82%), 232 (80%), 213 (80%). Anal. calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$: C, 67.95; H, 8.43. Found: C, 66.70; H, 8.21.

ИЗВОД

МИКРОБИОЛОШКА ТРАНСФОРМАЦИЈА СТЕРОИДА. VIII. ФЕРМЕНТАЦИЈА 2,3-ЕПОКСИАНДРОСТАНА ПОМОЋУ *Helicostylum piriforme* и ПОМОЋУ *Curvularia clavata* Jain

РАТКО М. ЈАНКОВ, ВУКИЋ ШОШКИЋ и МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, б. бр. 550, 11001 Београд, и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Два конфигурационо изомерна епоксида андростана, и то: 2 α ,3 α -епокси-5 α -андростан-17-он (I) и 2 β ,3 β -епокси-5 α -андростан-17-он (II) били су подвргнути микробиолошкој трансформацији. При томе су употребљена два соја микроорганизама: *H. piriforme* и *C. clavata* Jain. *H. piriforme* извршио је хидроксиловање 2 α ,3 α -епоксида у положају 7 α , док, под једнаким експерименталним условима, 2 β ,3 β -епоксид није био хидроксирован. Хидроксиловање оба епоксида било је много успешније помоћу соја *C. clavata*. Изоловано је неколико производа у којима је уведена хидроксилна група у положаје 9 α и 16 α и, на основу спектралних података, утврђена је структура добијених производа. Већина изолованих супстанци до сада није описана у литератури.

(Примљено 16. марта 1982)

REFERENCES

1. For Part VII see: M. Stefanović, S. J. Husinec, R. M. Jankov, M. Bralović, *Bull. Soc. chim. Beograd* **46**, 319 (1981)
2. R. M. Jankov, M. Stefanović, *Ibid.* **39**, 577 (1974)
3. M. Stefanović, R. M. Jankov, G. Urošević, *Bull. LX, Acad. serbe Sci. Arts* **16**, 55 (1977)
4. T. Kamaro, S. Hioshio, S. Shiohona, H. Itami, H. Imakuro, K. Takada, *Shionogi Kenkyusho Nempo* **19**, 3 (1969)
5. J. Fajkoš, *Collection Czech. Chem. Commun.* **20**, 312 (1954)
6. R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2054 (1963)
7. J. E. Bridgeman, P. C. Cherry, J. M. Svans, E. R. H. Jones, A. Kaszal, V. Kumar, G. D. Meakins, Y. Morisava, E. E. Richards, P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc. (C)* 250 (1970)
- . B. Camerino, R. Shiaki, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 654 (1959).

SYNTHESIS OF SOME PEPTIDES CONTAINING TRYPTOPHAN, VALINE AND GLYCINE

A. M. EL-NAGGAR*, M.R. ZAHER and S. A. A. EL-GHAFFAR

*Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University,
Nasr-City, Cairo, Egypt*

(Received 11 January 1982)

The synthesis of some N-tosyldipeptide methyl esters containing tryptophan, glycine, valine, alanine, leucine, 2-aminobutyric acid and 3,4-dihydroxyphenylalanine (I—XIII) has been achieved employing the carbodiimide method. Treatment of the dipeptide methyl esters with methanol saturated with ammonia gave the corresponding amides (XIV—XVIII). Hydrazinolysis of the esters in ethanol afforded the dipeptide hydrazides (XIX—XXII). N-Tosyltripeptide methyl esters (XXIII—XXIX) were prepared via the azide method. The tetrapeptides N-Tos-Gly-(Gly)₂-L-Try-OMe (XXXII) and N-Tos-L-Try(Gly)₂-Gly-OMe (XXXIII) were synthesized via the DCC method. A study of the copper(II) complexes of these peptides confirm that the amide and hydrazide groups of the dipeptide amides and dipeptide hydrazides participate in the formation of their copper(II) complexes.

Tryptophan in addition to its presence in plant and animal proteins, occurs in several peptide hormones such as ACTH, α - and β -MSH, and glucagon; in peptide antibiotics, e. g. tyrocidin B; and in an interesting structural arrangement, phalloidin¹.

In our previous communications²⁻⁴, the effect of the side chain amino group in peptides containing lysine, ornithine and β , γ -diaminobutyric acid on the formation of copper complexes had been studied spectrophotometrically. Since the results obtained showed abnormal properties, we have reported some protected peptides (I—XXXII), including di-, tri- and tetrapeptides of L-tryptophan with different sequences. The copper complexes and the biological activity of the synthesized di- to tetrapeptides have been investigated.

Several tryptophyl peptides were synthesized via carbobenzoxy-L-tryptophan using mixed anhydride, acid chloride, azide or via the carbodiimide method⁵⁻⁷. Very few tryptophan peptides were prepared by the carbodiimide method using the N-tosyl-tryptophan residue⁸.

In the present work the *p*-tosyl group was chosen for protection of the N-terminal amino acid, due to the fact that the copper (II) complexes of N-tosyl peptides were similar to that of the unprotected peptides and it did not possess any steric effect on these complexes². Moreover, several N-tosyl-peptide derivatives were reported to possess various biological activities⁹⁻¹¹.

* Present address: Chemistry Department, Faculty of Science, Qatar University, P. O. Box 2713, Doha, Qatar.

N-Tosyl-dipeptide methyl esters (I–XIII) were successively prepared in moderate yields (45–71%) by the carbodiimide (DCC) method. This method did not require the prior protection of the side chain groups of tryptophan, serine and 3,4-dihydroxyphenylalanine and no side reactions were observed.

Treatment of the dipeptide methyl esters with methanol saturated with ammonia afforded the desired amides (XIV–XVIII).

Hydrazinolysis of the dipeptide methyl esters (I–XIII) in methanol or ethanol gave the corresponding hydrazides (XIX–XXII) as crystalline solids which gave the positive benzidine and silver nitrate reactions.

Synthesis of N-tosyl-tripeptide methyl esters (XXIII–XXIX) was achieved starting from the hydrazides (XIX–XXII), which were converted into the corresponding azides. The azides on coupling with amino acid methyl esters furnished the tripeptides (XXIII–XXIX) which were isolated, purified and obtained as pale yellow or brown crystalline compounds with 45–53% yield. N-Tosyl-diglycylglycine (XXX) was obtained by the reaction of *p*-tosyl chloride with diglycylglycine using 1 mol/dm³ sodium hydroxide at 0°, followed by acidification with 2 mol/dm³ HCl. The product was TLC-pure and obtained in 60% yield. The diglycylglycine methyl ester hydrochloride was obtained by esterification of diglycylglycine with thionyl chloride and methanol at –10°. Treatment of the hydrochloride (XXXI) with triethylamine in ethyl acetate gave the free methyl ester in crystalline form.

The protected tetrapeptide (XXXII) was prepared in 60% yield by the reaction of Tos-Gly-Gly-Gly (XXX) and L-Try-OMe·HCl using the DCC method.

The tetrapeptide (XXXIII) was also prepared in 46% yield from Tos-Try and HCl·Gly-Gly-Gly-OMe (XXXI) in an identical manner.

The described reaction paths are summarized in Scheme I.

The IR spectra of all synthesized peptides (I–XXXIII) in KBr showed bands at: 1650, 1560 and 1360 (amide I, II and III), 1760, 1720 (>C=O), 3260, 3080 (NH, CONH), and other characteristic bands of *p*-tosylamino acid residues, thereby supporting their structures.

The UV spectra of all tryptophan peptides (I–XXXIII) showed $\lambda_{\max}$ (log ϵ): 215 nm (0.256) and 265 nm (0.359).

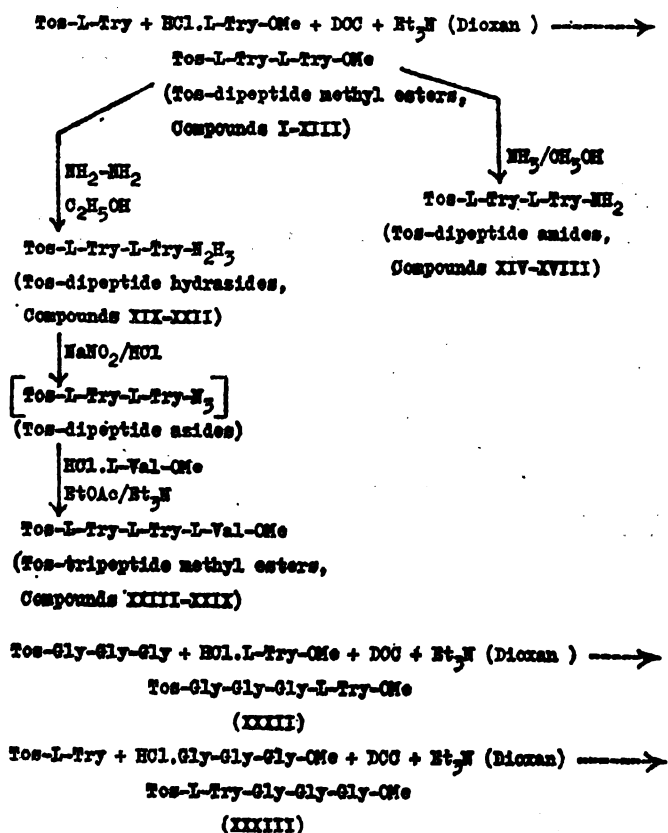
Biological screening results⁹

All the synthesized di- to tetrapeptides (I–XXXIII) were found to be biologically inactive towards *Bacillus subtilis* (ICC-Strain), *Bacillus cereus* (NRRL-B-569), *Bacillus mycoides* (USSR), *Escherichia coli* (NRRL-B-210), *Salmonella typhosa* (NRRL-B-573) and *Penicillium chrysogenum* (MIC 250–500 μ g/ml).

Copper (II) complexes of peptides

The dipeptide methyl esters (I–V) containing the L-tryptophan residue as the C-terminal amino acid in the dipeptide, gave blue 1:1 complexes with Cu(II), $\lambda_{\max}$ 610–630 nm. Replacement of the N-terminal amino acid residue in the

Scheme I



dipeptide with L-tryptophan or 2-aminobutyric acid or 3,4-dihydroxyphenylalanine residues gave dipeptides (VI–XI) which did not form normal blue copper complexes. The abnormal behaviour of the N-terminal tryptophan dipeptides may be attributed due to the bond length. Steric factors and complex dimensions should be taken into consideration also. Similar findings were previously reported during studies of the copper(II) complexes of dipeptides containing 2-aminobutyric acid and 3,4-dihydroxyphenylalanine¹².

The dipeptide amides (XIV–XVIII) gave deep violet (1:1) complexes with Cu(II), λ_{max} 550–575 nm. Similarly, the dipeptide hydrazides (XIX–XXII) gave violet (1:1) complexes with Cu(II), λ_{max} 555–580 nm. A comparison of the blue copper complexes of N-tosyl-dipeptide methyl esters (I–V) with violet copper complexes of their corresponding dipeptide amides (XIV–XVIII) and dipeptide hydrazides (XIX–XXII) confirms the opinion that the amide group ($-\text{CONH}_2$) and the hydrazide group ($-\text{CONHNH}_2$) participate in complex formation of dipeptide amides and dipeptide hydrazides of tryptophan. These observations were also reported by us^{13–15} during studies of the copper(II) complexes of di- and tripeptide hydrazides and amides of serine, lysine, ornithine, glycine and alanine.

The tripeptide methyl esters (XXIII–XXIX) gave pale violet or greenish violet (1:1) complexes with Cu(II), $\lambda_{\max}$ 560–580 nm.

The tetrapeptides (XXXII and XXXIII) gave reddish violet (1:1) complexes with Cu(II), $\lambda_{\max}$ 540–550 nm.

From the present results it is evident that the tri- and tetrapeptides of L-tyrptophan form normal complexes with Cu(II) like that of the tri- and tetrapeptides of glycine and alanine²⁻⁴. It is suggested that the NH-group of the indole ring did not participate in complex formation. However, the amide and hydrazide groups of dipeptide amides and dipeptide hydrazides participate in complex formation.

Studies on the biological activity of the copper(II) complexes of (I–XXXIII) revealed that none of these complexes possess any significant activity (MIC 250–500 $\mu\text{g/ml}$) towards all tested microorganisms.

Structures of (I–XXXIII) were assigned on the basis of elemental analyses, chromatographic studies, spot tests, and the IR and UV spectra. The peptides I–XXXIII have been prepared and characterized for the first time (cf. Table I). The methods used for studying copper(II) complexes were the same as described in previous papers²⁻⁴.

EXPERIMENTAL

Samples for analyses were dried at 60/10° mm, over anhyd. P_2O_5 for 36 h. Melting points were recorded on Gallenkamp melting point apparatus and are uncorrected. The R_f values (TLC) were determined on Silica Gel-G (BDH), developed with *n*-butanol – pyridine – acetic acid – water (15:10:3:12), and detected with iodine – potassium iodide (20%) solution as the spraying agent. Benzidine, ninhydrin, silver nitrate and hydroxamate reactions were used for detection of the amino acid derivatives on Whatman No. 1 paper chromatograms (spot reactions). The optical rotations $[\alpha]_D^{20}$ were measured: ($c=5$) in the solvents; (A) = dioxan, and (B) = ethanol, using a Bellingham Stanley polarimeter, 1 dm tube at 20°. The IR spectra were taken in KBr on a Unicam SP 1200 instrument and the UV spectra in ethanol on a Unicam SP 8000 spectrophotometer.

General procedure for the synthesis of N-tosyldipeptide methyl esters (I–XIII)

To a cold solution (0°, of amino acid methyl ester hydrochloride¹⁶ (0.0125 mol) in dioxan (100 ml), was added triethylamine (1.4 ml) and the mixture stirred for 30 min at 0°. The reaction mixture was cooled to –5°, N-tosylamino acid^{17,18} (0.01 mol) and dicyclohexylcarbodiimide (2.06 g) were added successively and the mixture stirred for 3 h at 0° and for 2 h at 5° and left for 24 h in a refrigerator at 5° and for another 24 h at room temperature. The precipitated dicyclohexylurea was filtered off and the filtrate treated with gl. acetic acid (0.5 ml) and set aside for 30 min at room temperature. The dicyclohexylurea was filtered off and the solvent evaporated in vacuo. The residue was recrystallized from methanol, ethanol or their mixtures with water. The dipeptides (I–XIII) were soluble in alcohols, DMF, dioxan, THF, chloroform, insoluble in water and ether. All dipeptide methyl esters (I–XIII) were chromatographically homogeneous when developed with iodine solution, benzidine, hydroxamate reactions and gave negative ninhydrin tests.

General procedure for the synthesis of N-tosyldipeptide amides (XIV–XVIII)

A solution of N-tosyldipeptide methyl ester (I–XIII, 0.003 mol) in methanol (250 ml) previously saturated with ammonia (at 0°) was placed in a pressure bottle and kept at room temperature for 48 h. The solution was evaporated to dryness under reduced pressure and

TABLE I. Physical Data of Various N-Tosyl-di-, Tri- and tetrapeptides Containing L-tryptophan residues (I-XXIII)

Compd. No.	Name of the peptide ^{a)}	Cryst. solvent ^{b)}	Yield %	m.p. °C	R_f	$[\alpha]_D^{20}$	Molecular formula	Elemental analysis	
								Calc. N %	Found N %
I	Tos-Gly-L-Try-OMe	(a)	50	176-178	0.88	+25.5 (A)	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₅ S	9.79	9.84
II	Tos-L-Ala-L-Try-OMe	(a)	71	130-132	0.79	+45.5 (B)	C ₂₂ H ₂₅ N ₃ O ₅ S	9.40	9.46
III	Tos-β-Ala-L-Try-OMe	(b)	48	138-140	0.90	+22.6 (B)	C ₂₂ H ₂₅ N ₃ O ₅ S	9.40	9.48
IV	Tos-L-Val-L-Try-OMe	(a)	76	160-162	0.87	+24.5 (B)	C ₂₄ H ₂₉ N ₃ O ₅ S	8.91	8.89
V	Tos-L-Leu-L-Try-OMe	(a)	60	120-122	0.94	+7.5 (B)	C ₂₅ H ₃₁ N ₃ O ₅ S	8.66	8.69
VI	Tos-Ala-L-Try-OMe	(a)	45	178-180	0.69	+57.8 (B)	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O ₅ S	9.19	9.21
VII	Tos-3,4(OH) ₂ Phe-L-Try-OMe	(a)	50	210-212	0.79	+159 (B)	C ₂₈ H ₂₉ N ₃ O ₇ S	7.62	7.70
VIII	Tos-L-Try-Gly-OMe	(c)	64	184-186	0.90	+30.5 (A)	C ₂₁ H ₂₃ N ₃ O ₅ S	9.79	9.82
IX	Tos-L-Try-L-Val-OMe	(c)	68	182-184	0.87	+5.5 (A)	C ₂₄ H ₂₉ N ₃ O ₅ S	8.91	9.11
X	Tos-L-Try-DL-Ser-OMe	(c)	50	179-181	0.93	+20.1 (A)	C ₂₂ H ₂₅ N ₃ O ₅ S	9.15	9.30
XI	Tos-L-Try-DL-Phe-OMe	(c)	54	180-182	0.91	+15.5 (A)	C ₂₈ H ₂₉ N ₃ O ₅ S	8.09	8.14
XII	Tos-L-Try-L-Try-OMe	(c)	56	168-170	0.90	+115.5 (A)	C ₃₀ H ₃₃ N ₅ O ₅ S	10.01	10.12
XIII	Tos-L-Val-L-Val-OMe	(c)	53	159-161	0.82	+10.5 (A)	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₅ S	7.29	7.36
XIV	Tos-L-Ala-L-Try-NH ₂	(b)	60	188-190	0.72	+112 (B)	C ₂₁ H ₂₄ N ₃ O ₄ S	13.08	13.22
XV	Tos-L-Val-L-Try-NH ₂	(d)	76	230-232	0.70	+114.5 (B)	C ₂₃ H ₂₈ N ₃ O ₄ S	12.28	12.36
XVI	Tos-L-Leu-L-Try-NH ₂	(d)	78	185-187	0.76	+59.8 (B)	C ₂₇ H ₃₀ N ₃ O ₄ S	11.91	11.98
XVII	Tos-L-Try-L-Val-NH ₂	(d)	65	167-169	0.73	+113 (B)	C ₂₃ H ₂₈ N ₃ O ₄ S	12.28	12.29
XVIII	Tos-L-Try-L-Try-NH ₂	(d)	70	145-147	0.72	+124 (B)	C ₂₉ H ₃₃ N ₅ O ₄ S	12.89	13.00
XIX	Tos-L-Val-L-Try-NH ₂	(b)	60	187-189	0.80	+150 (B)	C ₂₃ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	14.86	14.90
XX	Tos-L-Try-L-Val-NH ₂	(b)	65	155-157	0.79	+167 (B)	C ₂₃ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	14.86	14.88
XXI	Tos-L-Try-L-Try-NH ₂	(b)	75	214-216	0.76	+114.4 (B)	C ₂₉ H ₃₃ N ₅ O ₄ S	15.05	15.08
XXII	Tos-L-Val-L-Val-NH ₂	(b)	60	206-208	0.80	+150.7 (B)	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₄ S	14.58	14.68

Table I.: Continued

XXIII	Tos-L-Val-L-Val-L-Try-OMe	(a)	50	185-187	0.90	+169.7 (B)	$C_{29}H_{38}N_2O_6S$	9.82	9.88
XXIV	Tos-L-Val-L-Try-L-Try-OMe	(e)	54	180-182	0.87	+159 (B)	$C_{35}H_{39}N_5O_6S$	10.65	10.66
XXV	Tos-L-Val-L-Try-L-Val-OMe	(a)	45	195-197	0.91	+167 (B)	$C_{29}H_{38}N_2O_6S$	9.82	9.89
XXVI	Tos-L-Try-L-Try-L-Try-OMe	(b)	53	228-230	0.78	+197 (B)	$C_{41}H_{40}N_4O_6S$	11.29	11.40
XXVII	Tos-L-Try-L-Try-L-Val-OMe	(b)	45	234-236	0.79	+170 (B)	$C_{35}H_{39}N_5O_6S$	10.65	10.79
XXVIII	Tos-L-Try-L-Val-L-Val-OMe	(a)	48	200-202	0.83	+182.5 (B)	$C_{29}H_{38}N_2O_6S$	9.82	9.95
XXIX	Tos-L-Try-L-Val-L-Try-OMe	(a)	50	202-204	0.81	+95.5 (B)	$C_{35}H_{39}N_5O_6S$	10.65	10.88
XXX	Tos-Gly-Gly-Gly	(b)	60	206-208	0.83	-----	$C_{15}H_{17}N_3O_6S$	12.24	12.26
XXII	Tos-Gly-(Gly) ₂ -L-Try-OMe	(c)	60	185-187	0.82	+168.5 (B)	$C_{25}H_{29}N_5O_7S$	12.80	12.89
XXIII	Tos-L-Try-(Gly) ₂ -Gly-OMe	(a)	46	168-170	0.75	+169.5 (B)	$C_{25}H_{29}N_5O_7S$	12.80	12.84

*) Abbreviations used for amino acid derivatives and peptides are those proposed by IUPAC-IBC Commission on Biochemical Nomenclature.

J. Biol. Chem., 247, 977 (1972); Aba = 2-aminobutyric acid residue; 3,4(OH)₂Phe = 3,4-dihydroxyphenylalanine residue; Tos = p-tosyl group; NH₂ = amide; N₂H₃ = hydrazide; OMe = methyl ester.

**) Crystallization solvent: (a) = methanol-water; (b) = ethanol-water; (c) = abs. methanol; (d) = abs. ethanol; (e) = ethyl acetate-ether.

***) Optical rotations $[\alpha]_D^{20}$ were measured (c = 5) in the solvent: (A) = dioxan and (B) = ethanol.

****) All the compounds gave satisfactory C and H analyses.

the product was crystallized from ethanol or methanol. The amides (XIV–XVIII) were chromatographically homogeneous when developed with benzidine and iodine solution and gave negative hydroxamate tests.

General procedure for the synthesis of N-tosyldipeptide hydrazides (XIX–XXII)

N-Tosyldipeptide methyl ester (I–XIII, 0.013 mol) was dissolved in ethanol (300 ml) and hydrazine hydrate (85%, 0.025 mol) added. The reaction mixture was refluxed for 6 h and kept at room temperature for 24 h. The alcohol and hydrazine hydrate were removed under vacuum till dryness and the residue was recrystallized from ethanol-water (1:1) mixture. The dipeptide hydrazides (XIX–XXII) were chromatographically homogeneous (detection with benzidine, iodine solution and silver nitrate).

General procedure for the synthesis of N-tosyltripeptide methyl esters (XXIII–XXIX)

(a) N-tosyldipeptide azide — was prepared by adding a solution of sodium nitrite (0.1 mol) in water (20 ml) to a cooled (-10°) solution of N-tosyldipeptide hydrazide (XIX–XXII, 0.1 mol) in water (400 ml), gl. acetic (30 ml) and conc. HCl (10 ml). The mixture was stirred for 5 min, the azide extracted with ethyl acetate (350 ml) and the extract washed successively with water, sodium bicarbonate (3%) and water and dried (Na_2SO_4). (b) Amino acid methyl ester was obtained from its hydrochloride (0.115 mol) by dissolving it in 150 ml of freshly distilled ethyl acetate, adding triethylamine (0.13 mol) and stirring the mixture for 30 min at room temperature. The mixture was cooled to -5° for subsequent coupling. (c) N-Tosyltripeptide methyl esters (XXIII–XXIX) were prepared by the addition of ethyl acetate solution of the dipeptide azide from (a) above to a cooled (-5°) solution of the free methyl ester from (b), and keeping the mixture for 24 h at 0° and for another 24 h at room temperature. The reaction mixture was washed successively with 0.5 mol/dm³ HCl, water, sodium bicarbonate (3%), and water and dried (Na_2SO_4). The solution was evaporated in vacuo and the residue recrystallized from methanol, ethanol, ethyl acetate or their mixtures with ether or water. All the tripeptides (XXIII–XXIX) were chromatographically homogeneous (detection with benzidine, iodine solution and hydroxamate reactions).

N-Tosyl-Gly-Gly-Gly (XXX)

The titled compound was prepared starting from *p*-tosyl chloride (0.012 mol) and diglycylglycine (0.01 mol) using the procedure described for preparation of N-tosylamino acids^{17,18}.

HCl-Gly-Gly-Gly-Gly-OMe (XXXI)

The titled compound was prepared starting from diglycylglycine (0.01 mol), thionyl chloride (0.015 mol) and methanol (150 ml) (at -10°), using the procedure described for preparation of amino acid methyl ester hydrochlorides^{16,19}. Yield 87%, m.p. 195–197°, R_f 0.45.

N-Tosyl-Gly-(Gly)₂-L-Try-ONMe (XXXII)

N-Tosyl-Gly-Gly-Gly (XXX, 0.014 mol) and HCl-L-Try-OMe (0.015 mol) were dissolved in dioxan (100 ml) containing triethylamine (0.02 mol). The mixture was cooled to -5° , dicyclohexylcarbodiimide (2.7 g) added and the mixture stirred for 3 h at 0° and left for 24 h at 0° and for another 24 h at room temperature. The reaction mixture was worked up as described for preparation of (I–XIII). The tetrapeptide (XXXII) was recrystallized from methanol and TLC-pure material was obtained. The product was chromatographically homogeneous. The tetrapeptide (XXXII) was hydrolysed with 6 mol/dm³ HCl for 24 h and the hydrolysate examined by chromatography and electrophoresis. The hydrolysate gave two ninhydrin positive spots corresponding to glycine and tryptophan.

N-Tosyl-L-L-Try-(Gly)₂-Gly-OMe (XXXIII)

N-Tos-L-Try (0.014 mol) and HCl-Gly-Gly-Gly-OMe (XXXI, 0.018 mol) were dissolved in dioxan (150 ml) containing triethylamine (0.03 mol). The reaction mixture was cooled to 0° , dicyclohexylcarbodiimide (2.7 g) added and the reaction mixture was worked up as described for (XXXII). The tetrapeptide (XXXIII) was recrystallized from methanol-water and TLC-pure product obtained. Analysis of the acid hydrolysis product of (XXXIII) gave two ninhydrin positive spots corresponding to tryptophan and glycine.

ИЗВОД

СИНТЕЗА НЕКИХ ПЕПТИДА КОЈИ САДРЖЕ ТРИПТОФАН, ВАЛИН И ГЛИЦИН

А. М. ЕЛ-НАГАР, М. Р. ЗАХЕР и С. А. А. ЕЛ-ГАФАР

Одсек за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет Ал-Азхар, Каиро, Египат

Синтеза неких метилестара N-тозилдипептида који садрже триптофан, глицин, валин, аланин, леуцин, 2-аминобутерну киселину и 3,4-дихидроксибензилаланин (I—XIII) остварена је помоћу карбодимидног метода. Обрада метилестара дипептида са метанолом засићеним амонијаком дала је одговарајуће амиде (XIV—XVIII). Хидроазинолиза естара у етанолу дала је хидразиде (XIX—XXII). Метилестри N-тозилтрипептида (XXIII—XXIX) справљени су азидним методом. Тетрапептиди N-Tos-L-Gly-(Gly)₂-L-Trp-OMe (XXXII) и N-Tos-L-Trp-(Gly)₂-Gly-OMe (XXXIII) синтетисани су DCC методом. Изучавање комплекса Cu(II) са овим пептидима потврђује да амидне и хидразидне групе дипептидних амида и дипептидних хидразида учествују у грађењу комплекса са Cu(II).

(Примљено 11. јануара 1982)

REFERENCES

1. E. Schröder and K. Lübke, „*The Peptides*”, Vol. 1, Academic Press, New York — London 1965
2. N. A. Poddubnaya, A. M. El-Naggar, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 664 (1966)
3. N. A. Poddubnaya, A. M. El-Naggar, *Ibid.* **37**, 819 (1967)
4. E. M. Salem, A. M. El-Naggar, M. A. Zewail, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **24**, 745 (1974)
5. N. C. Davis, *J. Biol. Chem.* **223**, 935 (1956)
6. G. Amiard, R. Heymes, L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. France*, 199 (1955)
7. S. Guttman, R. A. Boissonas, *Helv. Chim. Acta* **43**, 200 (1960)
8. E. McChesney, W. Swann, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1116 (1937)
9. A. M. El-Naggar, M. F. Badie, *J. Heterocyclic Chem.* **18**, 91 (1981)
10. A. M. El-Naggar, A. M. Gomaa, *Indian J. Chem.* **19B**, 1068 (1980)
11. M. A. El-Gamal, A. M. El-Naggar, B. H. El-Tawail, F. Ahmed, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **91**, 441 (1976)
12. A. M. El-Naggar, M. R. Zaher, S. A. El-Ghaffar, *Pol. Chem.* **52**, 1809 (1978)
13. A. M. El-Naggar, *Egypt J. Chem.* **16**, 229 (1973)
14. A. M. Islam, A. M. El-Naggar, *Ibid.* **16**, 313 (1973)
15. A. M. El-Naggar, M. R. Zaher, F. Kora, *Ibid.* **23**, 298 (1980)
16. R. A. Boissonas, P. Jaquenoud, *Helv. Chim. Acta* **41**, 1876 (1958)
17. H. N. Rydon, P. G. Smith, *J. Chem. Soc.* 2542 (1955)
18. C. S. Gibson, J. L. Simonsen, *Ibid.* 798 (1915)
19. S. A. El-Ghaffar, *Ph. D. Thesis*, Al-Azhar Univ., Cairo, 1981.

I.R. STUDY OF POLY(2-PHENYLVINYL ETHYL ETHER)-CO-MALEIC ANHYDRIDE. I. SOLUTION OF THE INVERSE SPECTROSCOPIC PROBLEM FOR SUCCINIC ANHYDRIDE

DEJAN I. RAKOVIĆ

*Faculty of Electrical Engineering, University of Belgrade, P.O.Box 816,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

SEDA A. STEPANYAN and LEV A. GRIBOV

*Department of Physics, K. A. Timiryazev Agricultural Academy, Listvennichnaya alleya
4/I, A8-125008 Moscow, U. S. S. R.*

(Received 9 March 1982)

The inverse spectroscopic problem for succinic anhydride is solved in the framework of the valence-optical theory, and the force and electrooptical fields are obtained. The basic factors influencing the positions and intensities of absorption bands are determined. The good agreement of experimental and calculated spectra confirms the chosen electro-optical model of the molecule.

The structural study of substances by spectroscopic methods includes, as one of the steps involved, the full spectrum calculation for the model being examined. The possibility to calculate the spectrum for a model within a given accuracy is the limiting factor in obtaining information from the recorded spectrum. Actually, spectroscopic methods are indirect, since structural informations about the specimen are obtained by solving the so called „inverse spectroscopic problems“. The solving procedure itself consists of successive minimization of the functional representing the difference between the experimental and calculated spectrum. Clearly, the more detailed this correspondence — the more unique and complete is the information about the specimen under study. At present, the vibration frequency calculation is a routine procedure. However, the comparison of experimental and calculated data only on the „frequency level“ of accuracy cannot be regarded satisfactory, especially for more complex molecules with absorption bands of very different intensities, numerous overlappings of close bands etc. In such cases, a more detailed comparison of the calculated and experimental spectrum is necessary, requiring not only frequency calculations but absolute band intensities too, and finally, formation of spectral distribution curves of the absorption coefficients.

Papers covering that matter have appeared in the last few years¹⁻¹¹, but for some reason they have not become widespread. As a consequence, there is a growing interest for enlarging the statistics of such calculations, especially for compounds of more complex structure.

CALCULATION

The subject of this paper is the molecule of succinic anhydride. Besides having a significance for itself, this molecule is a constituent of the co-polymer poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride, an important substance in the petroleum industry.

The experimental spectrum of succinic anhydride (SA), taken from a spectral atlas¹¹, is shown in Fig. 2 (upper curve). The absorption bands intensity calculations were done according to the valence-optical schema, using the method¹² and computer programs¹³ presented elsewhere.

The geometrical parameters of SA were obtained from literature sources¹⁴. To simplify the calculation, they were slightly changed in order to keep the ring symmetry. The final geometric model of the SA molecule, along with the presentation of all geometrical parameters and natural vibration coordinates being used, is shown in Fig. 1. The planar ring structure is assumed. The molecular symmetry is C_{2v} . The independent vibrations are classified according to the symmetry species in the following way: $\Gamma = 9A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 8B_2$. The vibrations belonging to the A_2 irreducible representation are not IR active.

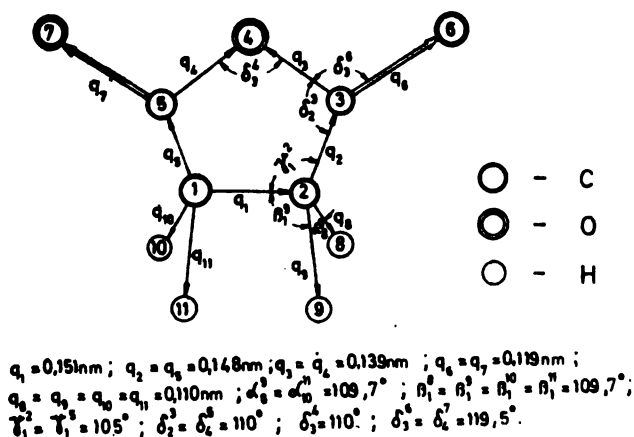


Fig. 1. Molecular model of succinic anhydride with geometrical parameters and a system of natural planar vibrational coordinates.

The initial force field was chosen in a following way. The force constants for the $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ group were taken from dipeptide data¹⁵, describing the close structure of $\text{O}=\text{C}-$ atoms, with the force constant of the $\text{C}-\text{O}$ bond being compared, as a starting point, with the corresponding magnitude of the $\text{C}-\text{N}$ bond. The force constants of $\text{C}-\text{O}$ bonds were estimated from diagrams correlating force constants and bond lengths¹⁶. The parameters of methylene groups were transferred from data of paraffins¹⁷, except the $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ angle force constant, whose value was greatly reduced, comparing to the generally accepted value of 0.71 (in units 10^{10} m^{-2}).

Further on, in comparing the calculated data with experimental ones, some constants have been corrected. For instance, the force constant of the $\text{C}=\text{O}$ bond was increased from 16.3 to 18.3, because the stretching vibration frequencies of $\text{C}=\text{O}$ groups in the SA ring are higher by nearly 200 cm^{-1} than those in dipep-

tides. The interaction force constant of the C—C bond and the C—C—H angle was lowered from 0.45 to 0.35, and the one of the C—H bond and the same angle was increased from 0.3 to 0.43, all this being in agreement with generally accepted values¹⁸. The force constant of the C—O bond was lowered in comparison to the corresponding value of the C—N bond to 6.9, because stretching vibrations of C—O bonds appeared in the experimental spectrum between 1000 and 1100 cm⁻¹, significantly lower than for corresponding C—N ones in dipeptides. The force constant values of out-of-plane coordinates were approximately estimated from dipeptide data¹⁵. The out of plane force constant of the C=O bond was lowered to 0.3, and the one of C—O bond torsion was increased to 0.6. Variation of these two parameters was a necessity, in order to reach a better agreement in the far IR region of the spectrum. All those changes resulted in better agreement of experimental and calculated frequencies.

It is interesting to notice that it was necessary to introduce the interaction force constant of two C=O bonds ($H_6^7=0.6$) with no common atoms, this being usually characteristic of conjugated systems. Obviously, two π -electrons of the carbon atoms 3 and 5 and two π -electrons of the oxygen atoms 6 and 7 are conjugated with two unpaired electrons of oxygen atom 4, resulting in rearrangement of the electron density and electron collectivization, having as the consequence the necessity of introducing an interaction force constant of non-neighbouring bonds. Analogous systems were considered by Popov *et al.*¹⁹. They have shown that the specificity of intramolecular interactions of carbonyl groups is manifested by non-zero off-diagonal values in the force constant matrix. The existence of an „oxygen bridge“ between carbonyl groups causes an increase of frequency splitting between symmetric and antisymmetric vibrations of C=O groups, caused by electron interaction through the bridge.

It should be noticed that the interaction force constant of the C=O bond and the C—O—C angle ($A_6^{3,4}=A_7^{3,4}=-0.1$) has a significant value, too, as it consequence of the mentioned π -delocalization. During the calculation process a was observed that the frequencies of CH₂ deformation vibrations (1432 cm⁻¹ and 1419 cm⁻¹) are very sensitive to the changes of the parameter $I_{8,9}^{10,11}=-0.01$, representing the interaction force constant of α_9^8 and α_{10}^{11} angles (having no common atoms). This observation indicates a very dynamical electron density structure of the SA ring.

Electrooptical parameters were subjected to more significant changes in comparison with the force constants, since they are more sensitive on the environment and, therefore, less transferable. Initial estimates of electrooptical parameters were gathered from dipeptide data¹⁵. Introduction of such values had a consequence that bands laying in a basic region of 800–1400 cm⁻¹ were less intense, while at the same time the calculated longwave band intensities exceeded the experimental ones for several times. In order to reach good agreement of calculated and experimental data we introduced following changes. The dipole moment of the C—O bond, in comparison with the corresponding value of the C—N bond, was changed from -3.00 to 2.33 (in 10⁻³⁰ C · m units), and the dipole moment of the C=O bond from 6.66 to 5.00. This is caused, obviously, by the change in the surrounding of the carbonyl group. Some corrections were also applied upon the derivative of the dipole moment of the C—O bond with respect to the stretching coordinate of the C=O bond, from -5.00 to -4.00 (in 10⁻²⁰ C · m/m units), the derivative of the dipole moment of the C=O bond with res-

Table 1. Force constants of succinic anhydride /in 10^{10} m^{-2} /

Symbol ⁺	Value	Symbol ⁺	Value
K_1	7.20	$A_1^{1,8}; A_2^{2,8}$	0.35
K_2	7.20	$A_3^{2,3}; A_3^{3,6}$	0.10
K_3	6.90	$A_3^{2,6}$	-0.10
K_6	18.30	$A_6^{2,3}$	0.10
K_8	7.80	$A_6^{3,4}$	-0.10
$K_{8,9}$	0.71	$A_8^{8,9}$	0.35
$K_{1,8}; K_{2,8}$	0.92	$A_8^{1,8}$	0.43
$K_{1,2}$	1.35	$K_{8,9}^{10,11}$	-0.01
$K_{2,3}$	1.10	$K_{8,9}^{1,8}; K_{8,9}^{2,8}$	-0.01
$K_{2,6}$	1.00	$K_{1,8}^{1,9}; K_{2,8}^{2,9}$	-0.08
$K_{3,6}$	1.05	$K_{1,8}^{1,10}; K_{1,8}^{1,11}$	-0.02
$K_{3,4}$	1.60	$K_{1,8}^{2,8}; K_{1,8}^{2,6}$	0.01
H_1^2	0.10	$K_{1,2}^{1,5}$	-0.40
H_2^3	0.20	$\rho_6^{2,3}$	0.60
H_3^4	0.20	$X_1^{2,3}$	0.30
H_3^7	-0.10	$X_2^{3,4}$	0.40
H_6^7	0.60	$X_1^{1,5}$	0.20
H_8^9	0.08	$2,3,2,3,2,3,3,4$ $6,6,1,2; 6,6,2,3$	0.24
		$2,3,3,4,2,3,1,5,3,4,4,5$ $1,2,2,3,1,2,6,1,2; 2,3,3,6,3,4$	0.16

⁺) We use the following notation: K_i - force constant of the i^{th} bond; $K_{i,j}$ - force constant of the angle, formed by i^{th} and j^{th} bonds; H_i^j - force constant of interaction of the i^{th} and j^{th} bonds; $A_i^{n,m}$ - force constant of interaction of the i^{th} bond and valence angle, formed by n^{th} and m^{th} bonds; $K_{i,j}^{n,m}$ - force constant of interaction of the two angles with bond indices n,m and i,j ; $\rho_i^{j,n}$ - force constant of the out-of-plane angle, formed by i^{th} bond and plane determined by the j^{th} and n^{th} bonds; $X_{i,j}^{n,m}$ - force constant of the two-branch angle between the planes determined by bonds i,j and n,m ; $q,p \delta \begin{smallmatrix} m,n \\ i,j \end{smallmatrix} \cdot d,r \delta \begin{smallmatrix} m,n \\ i,j \end{smallmatrix}$ - force constant of interaction of the two-branch angle, determined by the planes i,j and m,n with the angle of the p^{th} -bond issue from the plane q,r and two-branch angle determined by planes p,q and d,r , respectively.

pect to the stretching coordinate of the same bond, from 6.66 to 7.66, and the derivatives of the dipole moment of the C—H bond with respect to the deformation coordinate of the C—C—H angle (from 2.33 to -3.00 and from -0.90 to 0.66, cf.

Table 2). The changes of the first two parameters were motivated by the need to increase the intensity of the symmetric stretching vibration of C=O groups, 1860 cm^{-1} , and of the last two to obtain an increased band intensity of deformation vibrations of α and β angles. Even more changes were applied on the derivative of the dipole moment of the C—O bond with respect to the stretching coordinate of the same bond (from -5.20 to -6.87). The derivative of the dipole moment of the $(\text{H}_2)\text{C—C}(\text{O})$ bond with respect to the stretching coordinate of the same bond was significantly changed: from -5.00 to 1.66 . The final values of force constants and electrooptical parameters are presented in Tables 1 and 2, respectively. The negative dipole moment designates that the directions of dipole moment and bond (cf. Fig. 1) are opposite. A similar remark is valid for the sign of the derivative of the dipole moment with respect to the given internal (natural) vibration coordinate.

It should be pointed out that the inverse electrooptical spectroscopic problem can be simplified by using a relationship between signs of derivatives of dipole moments with respect to bond stretching or deformation angle coordinates and corresponding force constants:

$$\left. \begin{aligned} \text{sign } A_j^i &= \pm \text{sign } \frac{\partial \mu_j}{\partial q_i} \\ \text{sign } A_j^{mn} &= \pm \text{sign } \frac{\partial \mu_j}{\partial \varphi_{mn}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &+ \text{ for } \mu_j > 0 \\ &- \text{ for } \mu_j < 0 \end{aligned} \quad (1)$$

In the framework of the classical definition of the bond dipole moment, it has a simple explanation. Suppose that $\mu_j > 0$ (having no influence on further considerations). Further on, for definiteness, let us suppose that the force constants A_j^i (A_j^{mn}) are positive. Then, with stretching of the i^{th} bond ($dq_i > 0$), e. g. increasing of the angle φ_{mn} ($d\varphi_{mn} > 0$), the increment of the j^{th} bond length must be positive ($dq_j > 0$), in order to be a positive contribution of off-diagonal terms in

potential energy of this deformation ($dU_{ij} = \frac{1}{2} A_j^i dq_j dq_i > 0$, e. g. $dU_{mn,j} =$

$= \frac{1}{2} A_{mn} dq_j d\varphi_{mn} > 0$) — that is nearly always fulfilled. As a consequence, the incre-

ment of the j^{th} bond length becomes positive ($dq_j > 0$), giving rise (in nonconjugated systems) to a positive increment of the dipole moment of the j^{th} bond ($d\mu_j =$

$= \frac{1}{2} Q dq_j + q_j dQ > 0$, since the changing of dipole charge $dQ > 0$ must influence the

restoring of the equilibrium bond configuration); for conjugated systems the possibility of identification the electrooptical parameter μ_j with the dipole moment of the j^{th} bond (Qq_j) is obscured, since the electron density mobility of such systems gives rise to additional contributions to the electrooptical parameter μ_j^{20} , so the latter consideration could be ruled out. The sign correlation of the type (1) could have considerable consequences as a simplification in solving the inverse electrooptical spectroscopic problem, when the inverse mechanical spectroscopic problem is already solved and, therefore, the force constants are known. It significantly reduces the number of possible sign combinations in electrooptical parameters, accelerates the numerical procedure and increases the reliability of the final solution, as confirmed in our calculation.

Table 2. Electrooptical parameters of succinic anhydride
 /in $10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ 10}^{-20} \frac{\text{cm}}{\text{m}}$ /

Symbol	Value	Symbol	Value
ν_1	0	$\frac{\partial \mu_6}{\partial q_2}$	0.03
ν_2	2.20	$\frac{\partial \mu_6}{\partial q_3}$	2.00
ν_3	-2.33	$\frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}$	7.66
ν_6	5.00	$\frac{\partial \mu_6}{\partial \delta_2^2} ; \frac{\partial \mu_6}{\partial \delta_3^2}$	-1.00
ν_8	-1.00	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	-1.07
$\frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}$	1.66	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_3}$	-0.17
$\frac{\partial \mu_2}{\partial \alpha_8^2}$	0.27	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \alpha_3^2}$	-1.33
$\frac{\partial \mu_2}{\partial \beta_2^2}$	-0.33	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_1^2}$	-3.00
$\frac{\partial \mu_2}{\partial \gamma_1^2}$	-2.10	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_1^2} ; \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_2^2}$	0.66
$\frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}$	-6.87	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_2^2}$	-2.33
$\frac{\partial \mu_3}{\partial \alpha_6}$	-1.66		
$\frac{\partial \mu_3}{\partial \beta_6}$	-4.00		
$\frac{\partial \mu_3}{\partial \delta_2^2} ; \frac{\partial \mu_3}{\partial \delta_3^2} ; \frac{\partial \mu_3}{\partial \delta_3^2}$	-1.00		

DISCUSSION

The values of experimental and calculated vibrational frequencies, the most significant contributions to vibrational forms and intensities, the calculated absolute intensities and introduced half-widths of absorption bands are given in corresponding columns of Table 3. As can be seen, most of the bands are complex in form and noncharacteristic for any structural element. Naturally, it is reflected on the dependence of band intensities on different parameters. If the intensity of the C-H stretching vibrations is mostly determined by derivatives of the dipole

moment μ_{C-H} with respect to the stretching coordinate of that bond, in skeletal (ring) vibrations, along with the parameters of the ring itself, the significant contributors to intensity are the derivatives of dipole moments of C—H bonds with respect to the deformation angle C—C—H coordinates. Influence of most parameters on intensities of many bands is a consequence of a dynamical electron structure of the ring, being also affected by kinematical factors. In many of the molecules investigated so far, IR spectral intensities are determined by the vibrations of light atoms, so we expected a great contribution of methylene groups in intensities of the molecule under study. However, analysis of Table 3 shows that the forms of almost all normal vibrations are complex and that a significant contribution is due to deformation vibrations of CO-groups. In the longwave region (below 700 cm^{-1}), vibrations are caused by deformation and out-of-plane vibrations of the skeleton and carbonyl groups. Their intensity is mostly determined by the dipole moment $\mu_{C=O}$. Let us notice the great polarizability of the C=O bond ($\mu_{C=O}=5.00$) which is, nevertheless, smaller than the one in dipeptides. Such a result is not unexpected, as the electron density structure of the ring significantly differs from the corresponding one in noncyclic compounds.

As can be seen from Fig. 2, the most intense bands in the spectrum are 1790 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} and 915 cm^{-1} . Our calculation showed that the major contribution to the intensity of the first two mentioned bands (about 80%) are due to $\partial\mu_6/\partial q_6$ and $\partial\mu_3/\partial\delta_2^3$ (for the 1790 cm^{-1} band) and $\partial\mu_3/\partial q_3$ (for the 1060 cm^{-1} band), as well as their symmetric counterparts. The magnitude of these parameters, as well as their contribution to band intensities provides evidence for an essential influence of conjugated electrons of the „oxygen bridge“ on electrooptical characteristics of the SA ring. The intensity of the 915 cm^{-1} band is mostly (about 80%) determined by parameters $\partial\mu_{C-H}/\partial\beta_{C-H-H}$, as is expected from the vibrational form which characterises this band.

The intensity of stretching C—H vibrations depends both on the dipole moment of the C—H bond, $\partial\mu_{C-H}/\partial q_{C-H}$, and on the vibrational coordinate of an adjacent C—H bond, $\partial\mu_{C-H}/\partial q_{C-H'}$. It is fully insensitive to changes of the dipole orientation. On the other hand, the intensity of C—H deformation bands depends on both types of parameters, representing an illustration of a general rule.

To calculate the spectral curve as an envelope of the absorption bands which correspond to normal vibrations, it is necessary to choose some particular form of these absorption bands and introduce the values of their half-widths. This approach has been examined previously on different systems²¹. We chose the Gaussian form of bands, while the half-widths were estimated from experimental data and varied in 5 to 15 cm^{-1} limits in dependence of the spectral interval and the nature of bands, being in correlation with previous works. The resulting theoretical curve, along with an experimental one, is shown in Fig. 2. It should be pointed out that the agreement between experiment and theory is satisfactory, especially taking into account the complexity of the molecule. The longwave band intensities are somewhat greater. This can be explained by the insufficient accuracy of the determined parameters.

It is important, however, to underline that we succeeded in general, regardless of the complexity of the molecule, relying on existing practice, to describe properly not only the frequencies but also the intensity distribution in the spectrum. Further on, the obtained parameters are used for calculation of the vibrational

Table 3. Experimental and calculated vibrational bands of succinic anhydride

Symmetry	Frequency /cm ⁻¹ /		Vibrational form ⁺	Intensity form ⁺	Intensity $\frac{1}{10} \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^2$	Half-width /cm ⁻¹ /
	expt.	calc.				
A ₁	-	2983.5	ν_6	$\frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}$	0.9	20
-	1860	1863.8	$\nu_6, \delta_2^3, \delta_3^4$	$\mu_3, \frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}$	1.8	8
-	1410	1419.3	α_8^3	$\mu_8, \frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	0.2	5
-	1280	1270.9	$\nu_1, \delta_1^3, \delta_2^3, \delta_3^4, \delta_5^5$	$\mu_3, \mu_6, \mu_8, \frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	0.1	8
-	-	1095.0	$\nu_1, \nu_3, \delta_2^3, \delta_3^4, \delta_5^5$	$\mu_8, \frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	0.5	20
-	1015	1012.0	$\nu_1, \delta_1^3, \delta_2^3$	$\mu_8, \frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	1.6	8
-	540	530.4	$\delta_2^3, \delta_3^4, \delta_5^5$	$\mu_3, \mu_6, \mu_8, \frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	0.1	10
-	415	385.5	$\nu_2, \delta_2^3, \delta_3^4$	$\mu_6, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}$	3.0	20

Table 3. cont.

A ₁	77	77.4	q ₂	$\frac{\partial \mu_2}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_1}$	1.5	30
B ₂	-	2894.1	q ₆	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	0.9	20
"	1790	1798.4	q ₆ , q ₂ ²	$\frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_6}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_6}$	13.3	12
"	1420	1432.4	q ₈ ²	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_1}$	1.7	10
"	1240	1256.2	q ₁ , q ₂ ²	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_1}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_2}$	1.2	5
"	1060	1080.1	q ₃ , q ₁ , q ₂ ²	$\frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_4}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_1}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_2}$	15.2	15
"	810	772.8	q ₁ ²	$\frac{\partial \mu_2}{\partial q_1}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_3}{\partial q_4}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_8}{\partial q_1}$	3.9	10
"	570	589.2	q ₂ , q ₃ ²	$\frac{\partial \mu_3}{\partial q_6}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_3}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_3}$	1.7	10
"	-	290.4	q ₂ , q ₂ , q ₂ ²	$\frac{\partial \mu_3}{\partial q_2}, \frac{\partial \mu_6}{\partial q_2}$	0.0	30
A ₂	-	2923.9	q ₆		-	-

Table 3. Cont.

A_2	-	1211.3	$\varepsilon_1^B, \varepsilon_2^B$	-	-	-	-
"	-	1062.6	$\varepsilon_1^B, \varepsilon_2^B$	-	-	-	-
"	-	262.3	ρ_6^2, ρ_7^2	-	-	-	-
"	-	174.7	$\chi_{1,2}^{2,3}$	-	-	-	-
B_1	2950	2945.9	q_8	$\frac{\partial \mu_8}{\partial q_8}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_1^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_2^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_3^2}$	0.3	20
"	1210	1223.2	$\varepsilon_1^B, \varepsilon_2^B$	$\mu_6, \frac{\partial \mu_6}{\partial \beta_1^2}, \frac{\partial \mu_6}{\partial \beta_2^2}, \frac{\partial \mu_6}{\partial \beta_3^2}$	$\frac{\partial \mu_6}{\partial \beta_1^2}, \frac{\partial \mu_6}{\partial \beta_2^2}, \frac{\partial \mu_6}{\partial \beta_3^2}$	4.6	12
"	915	903.4	$\varepsilon_1^B, \rho_6^2, \chi_{2,3}^{3,4}$	$\mu_2, \mu_3, \mu_6, \mu_8, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_1^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_2^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_3^2}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_1^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_2^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_3^2}$	12.4	12
"	650	664.6	$\rho_6^2, \chi_{1,2}^{2,3}, \chi_{2,3}^{3,4}$	$\mu_2, \mu_3, \mu_6, \mu_8, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_1^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_2^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_3^2}$	$\frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_1^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_2^2}, \frac{\partial \mu_8}{\partial \beta_3^2}$	1.4	12
"	160	194.3	$\rho_6^2, \chi_{1,2}^{1,5}$	μ_3, μ_6		2.1	30

*) We use the notation following Fig. 1: q_i - stretching coordinate of the i th bond; $\alpha_i^j, \beta_k, \gamma_m$ and δ_r^s - deformation coordinate of the angles formed by i, j, k, l, m, n and r, s pairs of bonds, respectively; $\rho_i^{m,n}$ - out-of-plane coordinate of i th bond issue from the m, n plane; $\chi_{i,j}^{m,n}$ - out-of-plane coordinates of the two-branch angle determined by planes i, j and m, n . Also, only minimal set of vibrational coordinates and electrooptical parameters is given in vibrational and intensity forms (for the abbreviation) - the total set can be obtained by adopting the symmetry operations of reflexion in planes σ_h (ring plane) and σ_v (plane normal to ring plane and intersects the ring on two symmetric parts).

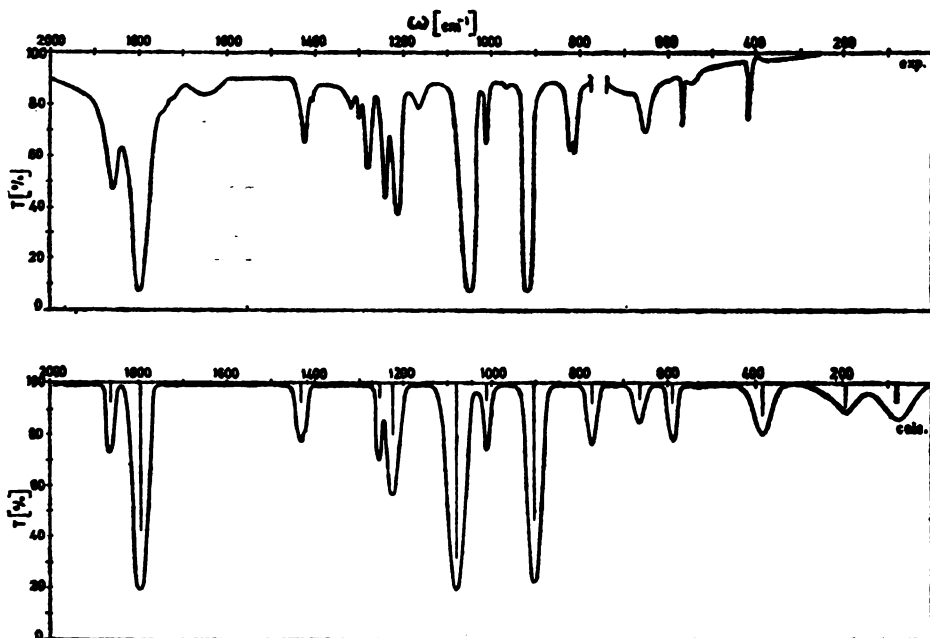


Fig. 2. Transmission spectra for succinic anhydride: experiment (upper) and calculation (lower).

spectrum of the co-polymer poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride (Part II of this paper). Also, they could be an useful background for calculation of vibrational spectra of quasi-onedimensional systems of the polypyrrole-type, whose electrical conductivity is greatly increased when doped²² (for 10–18 orders of magnitude).

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ ИНФРАЦРВЕНОГ СПЕКТРА КОПОЛИМЕРА 2-ФЕНИЛВИНИЛ ЕТИЛЕТРА И АНХИДРИДА МАЛВИНСКЕ КИСЕЛИНЕ. I. РЕШЕЊЕ ОБРНУТОГ СПЕКТРОСКОПСКОГ ПРОБЛЕМА АНХИДРИДА ЋИЛИБАРНЕ КИСЕЛИНЕ

ДЕЈАН И. РАКОВИЋ

Електротехнички факултет Универзитета у Београду, б. бр. 816
11001 Београд

СЕДА А. СТЕПАНЈАН и ЛЕВ А. ГРИВОВ

Катедра физике, Пољопривредна академија „К. А. Тимирјазев“,
А8-125008 Москва, СССР

Израчунаван је вибрациони спектар анхидрида ђилибарне киселине. У току решавања обрнутог спектроскопског проблема добијени су, у оквиру валентно-оптичке теорије, скупови константи силе и електрооптичких параметара овог једињења. Одређени су основни фактори који утичу на положаје и интензивности апсорпционих трака. Добро слагање експерименталног и израчунавог ИЦ-спектра потврђује веродостојност изабраног електро-оптичког модела молекула.

(Примљено 9. марта 1982)

REFERENCES

1. L. A. Gribov, *J. Mol. Struct.* **22**, 353 (1974)
2. L. A. Gribov, V. A. Dementiev, A. T. Todorovskii, *Ibid.* **50**, 389 (1978)
3. A. J. von Straten, W. A. A. Smit, *J. Mol. Spectry* **62**, 297 (1976); **65**, 202 (1977)
4. S. Kondo, S. Saeki, *Spectrochim. Acta* **29A**, 1753 (1973); S. Saeki, M. Mizuno, S. Kondo, *Ibid.* **32A**, 403 (1976)
5. S. Abbate, M. Gussoni, G. Masetti, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **67**, 1519 (1977)
6. W. B. Person, J. H. Newton, *J. Mol. Struct.* **46**, 105 (1978)
7. S. Abbate, M. Gussoni, *Chem. Phys.* **40**, 385 (1979)
8. R. J. Snyder, *J. Mol. Struct.* **36**, 222 (1970)
9. S. Abbate, M. Gussoni, G. Zerbi, G. Masetti, *Proc. 5th Int. Conf. Raman Spectroscopy*, Freiburg, 1976.
10. J. W. Russel, G. D. Needham, J. Overend, *J. Chem. Phys.* **45**, 3383 (1966)
11. *The Sadtler Standard Spectra, IR*, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1972.
12. L. A. Gribov, „*Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules*”, Consult. Bureau, New York 1964
13. L. A. Gribov, V. A. Dementiev, „*Metody i algoritmy vychisleniya v teorii kolebatelnykh spektrov molekul*”, „Nauka”, Moskva 1981
14. A. I. Kitaigorodskii, P. M. Zorkii, V. K. Belskii, „*Stroenie organicheskogo veshchestva*”, „Nauka”, Moskva 1980
15. S. A. Stepanyan, L. A. Gribov, E. M. Popov, *Izv. Timiryazevsk. S.-kh Akad.* (3) 149 (1979)
16. V. I. Baranov, L. A. Gribov, *J. Mol. Struct.* **70**, 31 (1981)
17. L. A. Gribov, V. I. Dementiev, „*Tabliyst parametrov dlya rascheta kolebatelnykh spektrov mnogoatomnykh molekul*”, vyp. 1, Izd. AN SSSR, Moskva 1979
18. L. A. Gribov, „*Vvedenie v molekulyarnuyu spektroskopiyu*”, „Nauka”, Moskva 1976
19. E. M. Popov, A. Kh. Khomenko, P. P. Shorygin, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.* **1**, 51 (1965)
20. M. V. Volkenshtein, L. A. Gribov, M. A. Eliyashevich, B. I. Stepanov, „*Kolebaniya molekul*”, Izd. 2, „Nauka”, Moskva 1972
21. L. A. Gribov, V. A. Dementiev, A. T. Todorovskii, *Opt. i Spektroskopiya* **44**, 1096 (1978)
22. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, *Synth. Met.* **1**, 329 (1980).

I.R. STUDY OF POLY(2-PHENYLVINYL ETHYL ETHER)-CO-MALEIC ANHYDRIDE. II. CALCULATION OF THE SPECTRAL DISTRIBUTION CURVE OF ABSORPTION COEFFICIENTS

DEJAN I. RAKOVIĆ

*Faculty of Electrical Engineering, University of Belgrade, P.O.Box 816,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

SEDA A. STEPANYAN and LEV A. GRIBOV

*Department of Physics, K. A. Timiryazev Agricultural Academy, Listvennichnaya
alleya 4/I, A8-125008 Moscow, U.S.S.R.*

(Received 9 March 1982)

The vibrational spectrum of a co-polymer, poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride, is calculated by the transfer of semiempirical parameters (force constants and electrooptical parameters) from additive molecular groups. A good agreement of experimental and calculated spectra proves the procedure to be effective even for very complex covalent-type chemical structures.

Molecular spectroscopy is one of the most important methods for exploration of the polymer structure and characteristics. Until recently, works on examination of vibrational spectra of polymers were mostly experimental, consisting of interpreting the origin of absorption bands. Clearly the reliability of the interpretation raises significantly when a comparison can be made with calculations based on a theoretical model. However, the conclusions on the credibility of the model are met with numerous difficulties. One may therefore proceed in several successive steps, comparison levels, even for small and medium sized molecules.

The first, simplest level consists of a definition of several characteristic frequency ranges, ascribed to particular isolated atomic groups, as shown in Fig. 1a. The theoretical spectrum of this model is a set of particular spectral intervals where absorption might occur.

A more complex model consists in forming (on the basis of other independent informations or postulating) the structure of a complete molecule. In such a model, we can distinguish particular elements, say CH_2 and CH_3 groups, including the influence of the closest environment, as shown in Fig. 1b. This approach offers the possibility to indicate a greater number of possible absorption intervals, which are narrower than in the initial model.

The next, even more complex level of comparison reduces to the formation of a model which has an entirely determined geometrical structure and characteristics of a potential surface. This model makes it possible to calculate not only the absorption intervals of isolated groups, but the position of all normal modes,

as well, with a sufficient accuracy. The theoretical spectrum, shown in principle in Fig. 1b, represents the set of narrow intervals corresponding to given normal vibrations, in this case the theoretical spectrum having all possible bands of the given molecule. However, even in this case many details of the real spectrum are

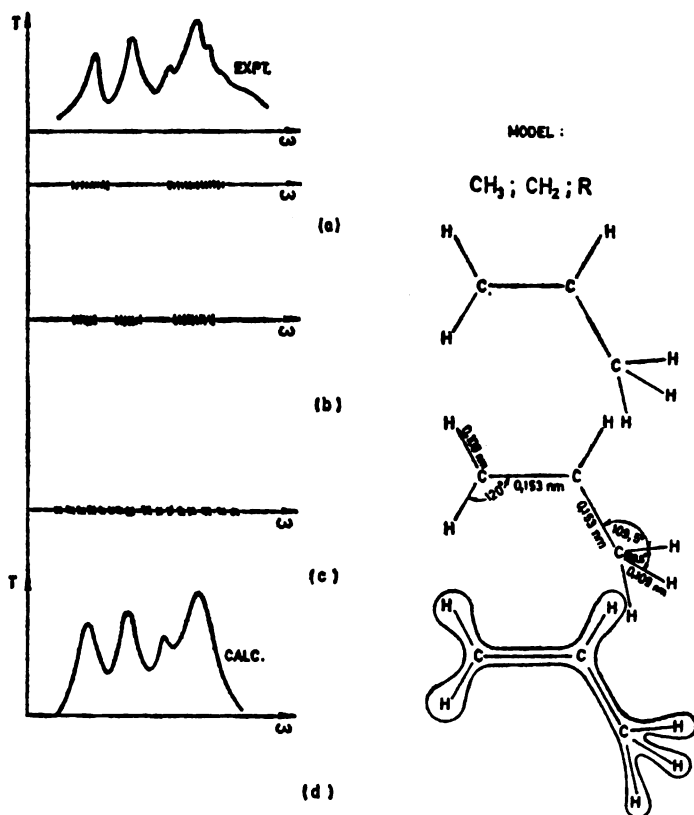


Fig. 1. Different levels of complexity of the theoretical molecular model and their spectral characteristics: a) superposition of structural groups; b) rough structural form; c) detailed geometrical structure and characteristics of a potential surface; d) detailed geometrical and electronic structure of the system.

lost. It is known, especially in the case of complex molecules, that their spectra, as a rule, consist of a lesser number of intense bands in comparison with the number of normal modes corresponding to this structure. This is a consequence both of overlapping of some bands and of a minor intensity of others, which may be lost in the background of the stronger bands in the spectrum. Therefore, with complex compounds, the comparison of calculated spectra with experimental ones only on the „frequency level“ could appear insufficient and incorrect. As a consequence, the exact comparison of calculated and experimental spectra could be realized only by taking into account the intensity distribution of absorption bands. This is why the forming of a theoretical spectrum, presented as a spectral curve,

represents in some degree an ideal, to which the theory of polyatomic molecules ought to tend. For small and medium molecules, a relatively large experience in calculating the spectral curves has been accumulated. The calculation can be done by several different approaches¹⁻⁴, in some degree being equivalent. The most widely used one is the so-called „valence-optical theory“ approach. It is based on representing the electrical characteristics of molecules in the form of so-called dipole moments of bonds and their derivatives with respect to internal (natural) molecular coordinates. With such a theory it is possible, using the mentioned parameters, to calculate the molecular spectrum, cf. Fig. 1d. The calculational procedure is described in the monograph of Gribov⁵.

The study of polyatomic molecules by methods of molecular spectroscopy consists of solving so called „inverse spectroscopic problems“, based on the comparison of the calculated spectrum of the model with the experimental one. Under some limiting conditions, the degree of agreement between the calculated and experimental spectra gives evidence about the adequacy of the chosen model. Clearly, the more accurate the comparison level of experimental spectrum with the model one, the more reliable the answer and the greater quantity of information obtained from the spectrum of the specimen under the study. For instance, if one compares the experimental and theoretical spectrum only on the level of characteristic intervals (cf. Fig. 1a), it is only possible to obtain information about the existence of two, three or more different structural groups. If there is a possibility of a more accurate comparison on the level, say, represented by Fig. 1b, the model of the approximate structural form can be obtained. When the calculation gives rise to the forming of frequencies of all normal modes of the system, it is already possible to readjust the model having defined geometrical and potential surface characteristics (cf. Fig. 1c). At last, if the whole spectra are compared, with calculating spectral distribution of absorption coefficient, it is possible to obtain the most complete information about the geometrical and electron structure of the system (cf. Fig. 1d).

Clearly, all these remarks and reasonings are valid in the case of polymers, too. By studying polymers, the complete calculations of spectral curves are becoming very important, since polymer spectra have a more complex structure, compared with those of small molecules. Every recorded band in a polymer spectrum has not, as a rule, a simple structure but represents the envelope of many normal vibrations. Although, superficially, the polymer spectrum can resemble the one of a small molecule, the structure of recorded vibrational bands in a polymer spectrum is essentially changed. Therefore, in studying a polymer spectrum the possibility of its accurate calculation has a special significance. It gives rise to a very important point. In polymer systems, in accordance with the chemical bond character, long range interactions may or may not be present. It is essentially connected with the character of the electron density distribution of a polymer. Moreover, in some polymers the adiabatic approximation can be inadequate. As a consequence the polymer can differ, by its character, from the monomer unit (small molecule), since polymer systems will not be only a simple superposition of monomer structure units, e. g. the chemical bond character is changing in the polymer. The calculation of the polymer spectrum can point at this fact, this being its particular role.

If the calculations on small and medium molecules can be, at present, viewed as a routine procedure (it is concerning, of course, calculations of vibration fre-

quencies, but not intensity calculations), the same cannot be stated for polymer vibrational spectra, even on the level of vibrational frequencies, where calculations are done relatively rarely. The scientific work dealing with the calculation of complete spectral curves is even more limited. We know only of several such papers, concerning the work of the Gribov⁶⁻⁸ and Zerbi⁹ groups. Therefore, there exists a general interest, as first, for enlarging the statistics of such calculations and, as second, for the estimation of numerical performances of contemporary theory. Hence, we chose the co-polymer, poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride, for calculating the spectral distribution curve of a vibrational absorption coefficient in the IR region of spectrum. This compound is interesting from two points of view. As first, it has a potential applicability in the petroleum industry¹⁰, thus making interesting all the questions in connection with the study of its structural details¹¹. Secondly, it seems that this compound is the most complex one whose spectrum is subjected to detailed calculation. In some degree, this calculations determines the present calculational accuracy level of the contemporary theory.

METHOD

The calculation of the spectrum of the co-polymer is done according to the method presented in detail in Gribov's monograph⁸, whose foundations have been published in 1967^{12,13}. This method is based on the fact that the matrices of kinematical and force constants for periodical molecules (chains) of a finite length, composed of N repeating structural units (unit cells), have the structure (1) which can be quasidiagonalized in two steps. Within the equations

$$\begin{aligned} T_p &= I_N \times T + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (\theta + \tilde{\theta}) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (\theta - \tilde{\theta}) \\ U_q &= I_N \times U + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (W + \tilde{W}) + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \times (W - \tilde{W}) \end{aligned} \quad (1)$$

the symbol $\times$ designates the Kronecker product of matrices; $T(U)$ is the kinematic (force constant) matrix of one unit cell, and $\theta (W)$ is the matrix of kinematic (force constant) interactions of the two neighbouring unit cells (these matrices being of the n^{th} order, n — number of degrees of freedom in the unit cell); I_N is the unit matrix of the N^{th} order (N is the number of unit cells in the polymer chain), $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}_N$ is a symmetric Jacobi matrix (of the N^{th} order), having +1 on second-

-principal diagonals and zeros elsewhere, $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N$ is an antisymmetric Jacobi matrix (of the N^{th} order), with +1 on upper second-principal diagonal, -1 on lower second-principal diagonal and zeros elsewhere. Transforming equations (1) by the matrix $\mathcal{L} \times I_n$ — where the $\mathcal{L}$ is a symmetric orthogonal matrix of the N^{th} order, with elements

$$l_{sr} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{sr\pi}{N+1}, \quad s=1, \dots, N; \quad r=1, \dots, N$$

s, r — being the indices of rows and columns of $\mathcal{L}$, and I_n — the unit matrix of the n^{th} order — results in matrices T_p and U_q in the form

$$T_p = I_n \times T + \left[\cos \frac{s\pi}{N+1} \right]_N \times (\theta + \tilde{\theta}) + \Gamma_N \times (\theta - \tilde{\theta}) \quad (2)$$

$$U_q = I_N \times U + \left[\cos \frac{s\pi}{N+1} \right]_N \times (W + \tilde{W}) + \Gamma_N \times (W - \tilde{W});$$

where $\left[\cos \frac{s\pi}{N+1} \right]_N$ is a diagonal matrix of the N^{th} order with elements $\frac{s\pi}{N+1}$, and Γ_N — quadratic matrix of the N^{th} order equal to $\frac{1}{2} \mathcal{L} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}_N \mathcal{L}$. The first two matrix terms, of the $n \cdot N^{\text{th}}$ order, in equations (2) for T_p and U_q are quasidiagonal, with submatrices of the n^{th} order, given by relations

$$T_s = T + \cos \frac{s\pi}{N+1} \cdot (\theta + \tilde{\theta}) \quad (3)$$

$$U_s = U + \cos \frac{s\pi}{N+1} \cdot (W + \tilde{W}),$$

this representing the zeroth approximation of the problem with matrices (1). The part of the Hamiltonian with matrices $\Gamma_N \times (\theta - \tilde{\theta})$ and $\Gamma_N \times (W - \tilde{W})$ represents a perturbation. The detailed analysis of the characteristics of Γ_N , shows ^{8,14} that for a great number of unit cells ($N=30-50$) and $s=1$, the influence of this perturbation can be neglected.

As a result, the complete problem of the simultaneous diagonalization of the $n \cdot N^{\text{th}}$ -order matrices, where N is the number of unit cells in the chain and n represents number of degrees of freedom in the unit cell, is reduced to solving of N problems with kinematic and force constant matrices of the form (3). Here the index s takes all cardinal values from 1 to N . The index s represents the number of halfwaves of the standing wave on the whole chain length. For $s=1$, the whole length chain, consisting of N unit cells, contains one half of the wave, for $s=2$ the whole wave e. g. two halfwaves etc.

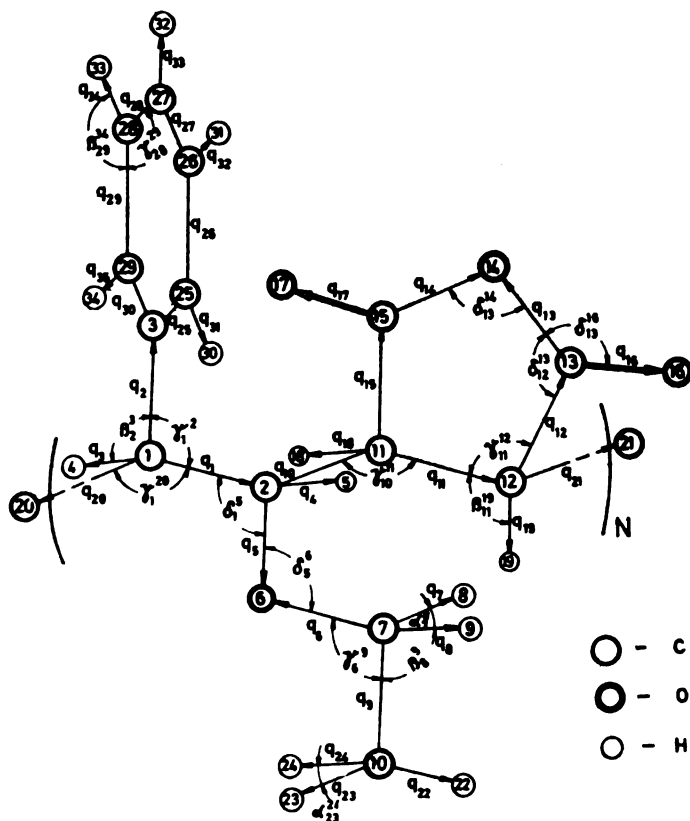
CALCULATION

The co-polymer model under consideration has a translatory periodical structure (cf. Fig. 2). For the number of unit cells $N=50$ and $s=1$ (we are interested in only IR active vibrations), the zeroth approximation represents practically the exact solution. Therefore, further on we have restricted ourselves to the zeroth approximation. Hence, the problem has been reduced to calculating the matrix elements for submatrices T and U (representing matrices of kinematical and force constants, respectively, for a single unit cell of the co-polymer), the matrix elements for submatrices θ and W (representing matrices of kinematic and force constant interactions of two neighbouring unit cells), to be followed by the simultaneous diagonalization of two matrices (3). The corresponding ab-

sorption band intensities can be calculated according to the formulas, representing a generalization of the ordinary valence-optical theory on the objects of periodical structure¹³, as we have done in our calculation.

All numerical calculations were performed by computer programs, whose basic parts are presented in the monograph of Gribov and Dementiev¹⁵.

The translatory periodical geometric structure was adopted, with bond lengths and valence angles chosen in analogy with corresponding structural elements^{16,17}, with the number of unit cells $N=50$.



$$\begin{aligned}
 q_1 = q_2 = q_3 = 0,154\text{nm} ; q_{11} = 0,151\text{nm} ; q_{12} = 0,148\text{nm} ; q_{28} = 0,140\text{nm} ; q_5 = 0,141\text{nm} ; \\
 q_{13} = 0,139\text{nm} ; q_{16} = 0,119\text{nm} ; q_4 = q_7 = q_{10} = q_{21} = 0,110\text{nm} ; \gamma_1^1 = \gamma_1^{20} = \gamma_6^3 = \gamma_6^{10} = 109,5^\circ ; \\
 \gamma_{11}^{12} = 105^\circ ; \gamma_{28}^{22} = 120^\circ ; \delta_1^3 = \delta_6^3 = 109,5^\circ ; \delta_{12}^{13} = 110^\circ ; \delta_{13}^{16} = 119,5^\circ ; \delta_{17}^{18} = 110^\circ ; \delta_2^1 = \delta_8^1 = \delta_8^{10} = 109,5^\circ ; \\
 \delta_{28}^{29} = 120^\circ ; \alpha_7^2 = \alpha_{22}^{24} = 109,5^\circ .
 \end{aligned}$$

Fig. 2. Spatial presentation of the unit cell of the translatory periodic model of the co-polymer, poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride, with the geometrical structural parameters involved.

The matrix elements of kinematical and force constants for a single unit cell and for interactions of the two adjacent ones, were determined as follows. We have started from the presumption that the chemical bond character in the co-po-

lymer is analogous to the one for similar structure elements in small molecules. Hence, the force constants and electrooptical parameters for the group including the benzene ring, were directly transferred from the toluene molecule¹⁸. For the group including the carbon atoms numbered 20-1-2-11 (cf. Fig. 2), the parameters from the corresponding structural elements in paraffins¹⁸ were used. The ethyl-like group including the carbon atoms 7-10 considered practically analogous to the one in substituted ethane molecules and its parameters were transferred from there¹⁸, without any change. The detailed analysis of succinic anhydride vibrations, analogous in structure to the five-sided ring in the co-polymer, have been studied a long time ago¹⁹. However, the electrooptical parameters of this molecule were not studied at all, and besides that the numerous force constants turned out to be not entirely justified. Also, it turned out that only the complete calculation with intensities considered provides a satisfactory interpretation of the spectrum. Therefore, we performed the whole analysis of the solution of the inverse spectroscopic problem for the succinic anhydride molecule (Part I of this paper). Further on, all parameters of this molecule were transferred in to the corresponding group in the co-polymer without changes, with exception of the force constant of the C=O bond, which was necessarily lowered to some degree (from 18.3 to 17.5, in 10^{10} m^{-2} units), to obtain a better agreement of the calculated and experimental spectrum. It should be pointed out that vibrations of these C=O bonds are remarkably characteristic in frequency and form, so that the change of this force constant was practically reflected only on the positions of the pair of bands corresponding to the C=O stretching vibrations in the 1800 cm^{-1} region. The parameters of the C-O bonds in the skeleton (between the atoms 2-6 and 6-7, cf. Fig. 2) were chosen in analogy with the parameters of the C-O bonds in the five-sided anhydride ring. In that way, the elements of the force constant and electrooptical parameter matrices of the co-polymer were transferred practically without changes (with exception of the mentioned C=O bond) from small molecules. Therefore, the calculation of the spectrum was of the anticipated character. There was no special correction in the force and electrooptical fields in particular structural groups with intention to reach better agreement of the experimental and theoretical spectrum.

The experimental spectrum of the co-polymer was recorded too. In the $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ region, the spectrum of the co-polymer in a KBr-matrix was recorded on a Perkin-Elmer 580 grating spectrophotometer. In the far-infrared region of $400-30 \text{ cm}^{-1}$, the measurement was performed on a Hitachi FIS-3 grating spectrophotometer, with the specimen in the form of a film deposited on an Al-mirror, by using an acetone solution. The whole experimental spectrum is shown on Fig. 3 (upper curve).

DISCUSSION

The calculated spectrum is shown in Fig. 3 (lower curve). The complete calculation, performed on the basis of the given force constants and electrooptical parameters, gives the frequency positions and absolute intensities of the spectral bands. To form the complete spectrum as an envelope over all sufficiently active normal vibrations in a given polymer chain, it is necessary to have data about the shapes of individual absorption bands. Gaussian shapes were assumed presently.

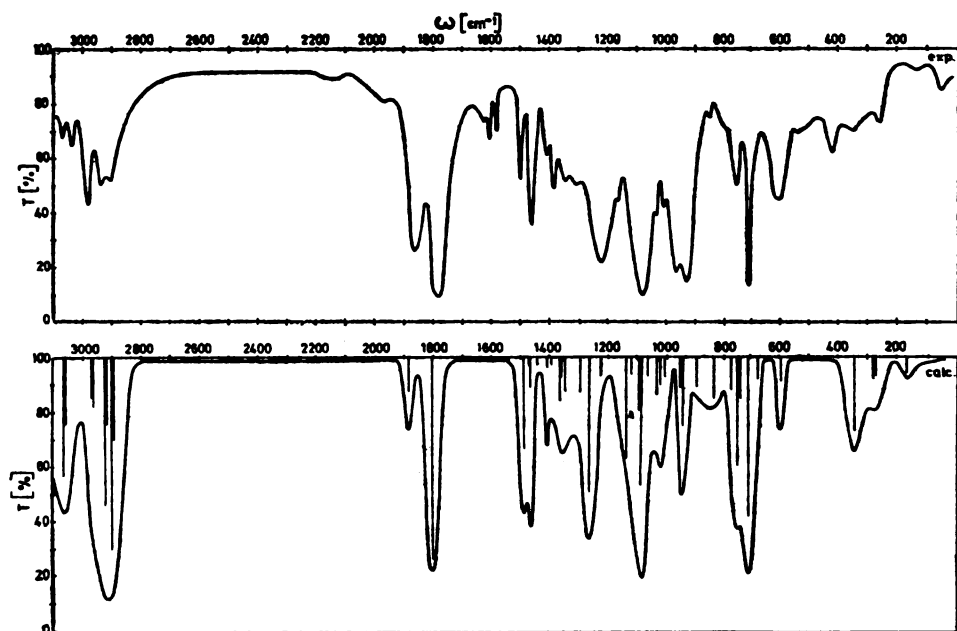


Fig. 3. Transmission spectra of the co-polymer, poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride: experiment (upper) and calculation (lower).

It appears that use of any other band shape, e. g. Lorentzian, would not influence the result significantly.

As concerns band half-widths, there is at present no theory which could enable an *a priori* calculation of these parameters. Empirically derived values, which have been used in numerous polymer calculations⁶⁻⁸ were therefore applied. In any case, the choice of half-widths has no significant influence on the agreement between theory and experiment, unless a substantial error had been made in the calculation of either frequencies or intensities.

The complete spectral curve, as the envelope over all particular absorption bands, is shown in Fig. 3 (lower curve). For more detailed information, vertical lines (proportional to the relative integral intensities) on the same figure show the most intense absorption lines which physically form final spectrum.

The good agreement of the calculated and experimental spectra gives the basis for following conclusions. First, the presumption — that the character of the chemical bond in particular structural elements forming the co-polymer monomer cell is perfectly analogous to the character of the chemical bonds in corresponding small molecules — appears correct. Hence, it can be said that there is practically no difference in the electron structure between the monomer unit and the polymer chain of the co-polymer under study. Secondly, the good agreement of theory and experiment demonstrates the reliability of the calculational procedure. It can be said with certainty, that spectra of polymers of such complexity, and even of the more complex ones, can be reliably calculated in the framework of the existing theory, provided that these systems satisfy the conditions

which determine the limits of its applicability. This remark refers mainly to the applicability of the adiabatic approximation and absence of zonal structure for the ground electron states of polymers.

The good agreement of experiment and theory in the case under study shows that the theoretical procedure has the possibility to represent all peculiarities of spectral distribution in this co-polymer. It should be pointed out that the spectrum is predicted with a sufficiently high accuracy regardless of the great complexity of the vibrational forms (especially those for the principal chain). The corresponding absorption bands are formed in a very complex manner. Several structural elements with different values of electrooptical parameters take part there. Therefore, any action on the co-polymer skeleton in different points must result in simultaneous changes of a whole group of absorption bands. This, along with the good agreement of theory and experiment, confirms the correctness of the chosen geometrical model of the co-polymer and the strength of the polymer chain, and agrees with the practical behaviour of it¹¹.

The great number of degrees of freedom in monomer cells leads to the fact that most of the vibrations are enclosed inside the cell. Therefore the spectra of the co-polymer and the monomer practically do not differ.

As a conclusion it can be stated that calculations of polymer spectra can be, nowadays, performed for very complex objects, even on the level of forming the spectral distribution curves of the absorption coefficient. The fact that such calculations are performed on the basis of parameters of individual structural elements reinforces the interest for detailed calculations of spectra for small and medium molecules, where along with the usual technique of solving the inverse spectroscopic problems, straightforward quantum chemical calculations can be used. The forming of special computer libraries of standard molecular fragments can completely automatize the calculations of absorption spectra of polymers.

Acknowledgments. One of the authors (D.R.) is grateful to the Department of Physics of the K. A. Timiryazev Agricultural Academy for hospitality. The authors are also indebted to Drs. D. Fleš and R. Vuković for their co-polymer specimens, and to M. Sci. I. Javni, whose efforts and consultations played a crucial role in preparing this paper. The kind efforts of Drs. U. Mioč, V. S. Troicka and L. D. Kislovskii for their patience during recording of the IR spectra, of Dr. B. Z. Volchok for exhaustive literature data and of Dr. V. A. Dementiev for frequent assistances, are also acknowledged. One of the authors (D.R.) is also grateful to Drs. T. M. Birnshtein, V. L. Kofman and G. M. Bondarenko for valuable discussions and remarks, as well as to Dr. I. Božović for his careful reading of this paper in the manuscript form.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ ИНФРАЦРВЕНОГ СПЕКТРА КОПОЛИМЕРА 2-ФЕНИЛВИНИЛ
СТИЛЕТА И АНХИДРИДА МАЛЕИНСКЕ КИСЕЛИНЕ. II. ИЗРАЧУНАВАЊЕ
СПЕКТРАЛНЕ КРИВЕ РАСПОДЕЛЕ КОЕФИЦИЈЕНТА АПСОРПЦИЈЕ

ДЕЈАН И. РАКОВИЋ

*Електротехнички факултет Универзитета у Београду, б. бр. 816,
11001 Београд*

СЕДА А. СТЕПАНЈАН и ЛЕВ А. ГРИБОВ

*Катедра физике, Пољопривредна академија „К. А. Тимирјазев“
А8 — 125008 Москва, СССР*

Израчунаван је вибрациони спектар кополимера 2-фенилвинил етил етра и анхидрида малеинске киселине, методом преноса полуемпиријских параметара (константе силе и електрооптички параметри) адитивних молекулских група. Добро слагање експерименталног и израчунавог спектра потврђује ефикасност коришћења процедуре и код веома сложених хемијских структура ковалентног типа.

(Примљено 9. марта 1982)

REFERENCES

1. L. A. Gribov, *J. Mol. Struct.* **22**, 353 (1974)
2. L. A. Gribov, V. A. Dementiev, A. T. Todorovskii, *Ibid.* **50**, 389 (1978)
3. S. Abbate, M. Gussoni, G. Masseti, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **67**, 1519 (1977)
4. W. B. Person, J. H. Newton, *J. Mol. Struct.* **46**, 105 (1978)
5. L. A. Gribov, „*Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules*”, Consult. Bureau, New York 1964.
6. L. A. Gribov, O. B. Zubkova, *Zh. Prikl. Spekt.* **18**, 873 (1973)
7. L. A. Gribov, *J. Mol. Struct.* **22**, 253 (1974)
8. L. A. Gribov, „*Teoriya infrakrasnykh spektrov polimerov*”, „Nauka”, Moskva 1977 and references therein
9. cf. G. Zerbi, Ch. 5 in „*Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*”, Elsevier, Amsterdam 1981.
10. I. Javni, private communication
11. Dzh. U. Khoit, *Teor. Osn. Inzh. Rasch.* **94**, N2, 1 (1972)
12. L. A. Gribov, T. S. Abilova, *Opt. i Spektroskopiya* **23**, 374 (1967)
13. L. A. Gribov, T. S. Abilova, *Ibid.* **23**, 535 (1967)
14. L. A. Gribov, T. S. Abilova, *Ibid.* **26**, 915 (1969)
15. L. A. Gribov, V. A. Dementiev, „*Metody i algoritmi vychislenij v teorii kolebatelnykh spektrov molekul*”, „Nauka”, Moskva 1981.
16. L. V. Vil'kov, V. S. Mastryukov, N. I. Sadova, „*Opreделение geometricheskogo stroeniya svoobodnykh molekul*”, „Khimiya”, Leningrad 1978
17. A. I. Kitaigorodskii, P. M. Zorkii, V. M. Belskii, „*Stroenie organicheskogo veshchestva*”, „Nauka”, Moskva 1980
18. L. A. Gribov, V. A. Dementiev, „*Tablitsy parametrov dlya rascheta kolebatelnykh spektrov mnogatomnykh molekul*”, AN SSSR, Moskva 1979
19. C. Di Lauro, S. Califano, G. Adembri, *J. Mol. Struct.* **2**, 173 (1968).

STUDY OF EXTRACTION CHARACTERISTICS OF A MULTICOMPONENT SYSTEM: SELECTED OIL DISTILLATE — FURFURAL*

ALEKSANDAR Š. TOLIĆ, MILAN N. SOVILJ, GYULA N. VATAI,
BILJANA D. ŠKRBIĆ and DRAGAN Lj. PETROVIĆ

*Institute for Petrochemistry, Gas, Petroleum and Chemical Engineering, Faculty of Technology,
University of Novi Sad, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia*

(Received 16 January 1982)

Experimental data on the liquid-liquid equilibrium for two multicomponent systems: oil distillate — furfural, obtained by extraction of aromatics from the vacuum distillate of the domestic oil Velebit, were obtained. The multicomponent system oil distillate — furfural was investigated in a countercurrent flow on a laboratory battery of mixer-settler extractors. Reduction of the multicomponent system oil distillate — furfural to a pseudoternary system nonaromatics — aromatics — furfural was also applied.

Oil distillates obtained as particular fractions by vacuum distillation, depending on the origin and type of the raw oil, contain the corresponding amount of aromatic components. Since aromatic carbohydrates are liable to changes caused by rise in temperature, their presence in lubricating oils has an adverse effect on their quality. Therefore, the aromatic carbohydrates are being removed from lubricating oil in the course of refining. The extraction method by selective solvents is accepted as more important among the procedures used for the removal of aromatics. Furfural is one of the most frequently used solvents in industrial practice¹⁻³.

For the purpose of quantitative characterization of lubricating oil extraction, it is necessary to determine the equilibrium data for the particular extraction system.

The aim of our investigations was to determine the equilibrium data for two selected systems: furfural — oil distillate of the domestic oil „Velebit“ by the method of equilibrium phases and reducing the investigated systems to pseudoternary ones, involving both the characteristic properties of the systems, the relative density and VGC, and the reduction of the system to nonaromatics, aromatics and furfural.

In the current investigations the equilibrium for the selected system oil distillate — furfural was studied in a countercurrent equilibrium mixer-settler

* Paper presented at the 6th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, CHISA '78, Prague, Czechoslovakia, August 21 — 25, 1978.

battery on the laboratory scale. These results were compared with the data obtained by the equilibrium procedure being afterwards correlated.

EXPERIMENTAL

The equilibrium data were determined for two multicomponent systems of practical interest: spindle oil, light distillate (SLD) — furfural (designated as *system A*) and machine oil, heavy distillate (MD 100) — furfural (*system B*).

Physico-chemical characteristics of the spindle oil, light distillate (SLD) and the machine oil, heavy distillate (MD 100) are given in Table I, while the physical properties of furfural are presented in Table II.

TABLE I. Physico-chemical characteristics of basic oils

Characteristic	Spindle oil, light distillate (SLD)	Machine oil, heavy distillate (MD 100)
Viscosity, 50°	11.47	99.65
$\nu \times 10^4$, m ² /s	14.90	194.20
37.8°		12.80
98.9°	3.00	
Structural group analysis (IR), %:		
aromatics	17.0	13.9
paraffins	48.2	51.8
naphthenes	34.8	34.3
Acid number (TAN), mg KOH/g	0.10	0.03
Alkali number (TBN), mg KOH/g	0.01	0.33
Viscosity index	40.00	46.10
Freezing point, °C	-41.00	-1.00
Sulphur content, % wt.	0.07	0.06
Coke content, % wt.	0.21	1.74
Ashes content, % wt.	0.02	0.02
Colour (UNION)	2.50	5.00
Refraction index	1.50	1.51
Density at 15.6°, kg/m ³	900.0	922.0
Boiling point, °C	166.0	246.0

TABLE II. Physical characteristics of furfural¹¹

Molecular weight, kg/kmol	96.09
Boiling point, °C	161.8
Freezing point, °C	-36.5
Density at 20°, kg/m ³	1160.0*
Viscosity at 20°, $\nu \times 10^4$, m ² /s	1.84*
Surface tension at 20°, N/m	0.05*
Refraction index	1.52*

* Experimental values

The equilibrium data were determined by the method of equilibrium phases. The equilibrium was achieved in a single stage mixer-settler at the temperatures of 25, 60, 80, 100 and 120° and at atmospheric pressure.

The characteristic properties like density at standard temperature of 15.6°, $d_{15.6}^{15.6}$ for both the extract and raffinate (from which furfural has been removed) and the furfural content in equilibrium phases were used for the presentation of the equilibrium in the studied multicomponent systems.

The multicomponent system A was investigated in a countercurrent flow at 25° and at atmospheric pressure. The countercurrent extraction was carried out on a laboratory mixer-settler battery extractor (Horbury Technical Services Ltd., Horbury, Great Britain). The battery was assembled of 5 mixer-settlers of about 320 cm³ total volume. The extractors were made of glass, the mixing volume zones used were of about 20 cm³ and separating zones of about 36 cm³. The rotation speed of the agitator was constant for all experiments, amounting to 47 ± 2 s⁻¹.

The countercurrent extraction in the laboratory extractor was carried out at the following volume flow ratios of furfural/oil: 1.85, 2.76, 3.07, 3.70 and 6.30. The achievement of the steady state was followed by temporary sampling of the final extract and by the determination of its refraction index. The steady state was established after 3–4 h.

The sampling was carried out from both phases after the steady state was established. For the samples taken from each stage, the furfural content (%wt), refraction index (n_D^{25}) and the density ($d_{15.6}^{15.6}$) were determined.

In the performed investigations the reduction method of the multicomponent system: oil distillate — furfural to the pseudoternary system: nonaromatics — aromatics — furfural was applied. This method is based on a simple but general conception.

According to this method the equilibrium data for the multicomponent system, presented in a triangle diagram by their densities $d_{15.6}^{15.6}$, were transferred by simple balance into data expressed as pseudocomponents: nonaromatics, aromatics and furfural. In order to complete the equilibrium data for the pseudocomponent system, empirical correlations of Hand⁶, Eq. 1, and Othmer and Tobias⁷, Eq. 2, were used:

$$x_{CB}/x_{BB} = p(x_{CA}/x_{AA})^q \quad (1)$$

$$(1 - x_{BB})/x_{BB} = k[(1 - x_{AA})/x_{AA}]^r \quad (2)$$

where p , q , k and r are constants.

On the basis of these equations the equilibrium data were completed by interpolation and extrapolation.

RESULTS

Equilibrium data for the system A at temperatures of 25, 60, 80, 100 and 120° are presented on the summary phase diagram, in Fig. 1. Equilibrium data for the system B at temperatures of 25, 60, 80, 100 and 120° are presented on the summary phase diagram, in Fig. 2.

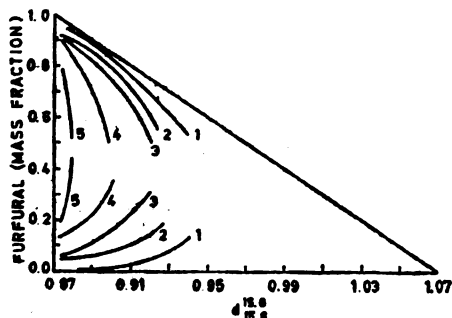


Fig. 1. Summarized phase diagram for the system A at temperatures of 25 (curve 1), 60 (curve 2), 80 (curve 3), 100 (curve 4) and 120° (curve 5).

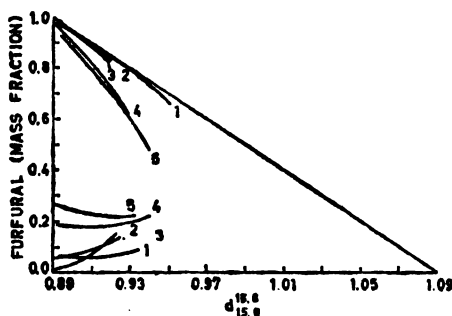


Fig. 2. Summarized phase diagram for the system B at temperatures of 25 (curve 1), 60 (curve 2), 80 (curve 3), 100 (curve 4) and 120° (curve 5).

According to the given diagrams for both investigated systems it is obvious that there is a decrease of the two-phase, i. e. heterogeneous regions by reference to the rise in temperature, which is characteristic for the majority of three- and multicomponent systems⁸.

Investigating the system A at 120° it was found that the extraction of the basic oil could not be carried out, since at all furfural/oil ratios, the single phase region (homogeneous) is involved. Hence, it was necessary to start from another composition of the basic oil which would enable the existence of two-phase systems. This oil was obtained by multistage equilibration of the furfural basic oil at 80°. The raffinate obtained by this procedure, after removing furfural, was used as the basic oil for equilibration at 120°.

In the case of the system B at 120°, the basic oil and furfural at all investigated ratios proved to have two-phase regions.

According to the data obtained by a battery of five mixer-settlers, diagrams were plotted by reference to the refraction index and density and the flow ratios of furfural/oil and stage numbers. The increase of furfural/oil flow ratios enables better extraction of aromatic components from the basic oil, involving thus the improvement of the lubrication characteristics for the desired extraction products, i. e. raffinates. Herewith, the expectations were met.

On the basis of experimental data obtained by the extractor battery and the phase diagram, given by refraction indices at 25°, the solution for equilibrium stages of the countercurrent extraction was obtained by the graphical method of Hunter and Nash⁹. Results of these calculations and the calculation of the battery efficiency for all cases are shown in Table III.

TABLE III. Data of equilibrium stage numbers and battery efficiency obtained by the graphical method

Furfural/oil flow ratio	1.85	2.67	3.07	3.70	6.30
Equilibrium stage numbers (n_T)	2.20	1.40	1.30	1.10	1.10
Battery efficiency, $\eta = (n_T/n_s)$	0.44	0.28	0.26	0.22	0.22

Note: n_s — number of stages actually used.

The results illustrated in the Table indicate that the calculated number of the equilibrium stages by the graphical method of Hunter and Nash, on the basis of equilibrium data obtained by equilibration in a single phase, proved to be markedly different than the actually used number of stages. According to Skogan and Rogers¹³ the agreement of experimentally and graphically obtained data on stage numbers could be achieved by raising the pseudo-pole P into P' , which was determined in these investigations by the trial-and-error method, Fig. 3.

The results of the application of the Skogan — Rogers equation¹⁰ are illustrated in Table IV. These results indicate a good agreement with the literature data.

The reduction of the multicomponent systems A and B to corresponding pseudoternary ones was performed by calculational methods. The corresponding reduction was carried out according to the equilibrium data presented by the

relative density $d_{15.6}^{15.6}$ on the rectangle triangle diagram with the sides of 150×150 mm. Equilibrium data for the system A are given for temperatures of 25, 60, 80 and 100° , while for the system B they are given for temperatures of 25, 60, 80, 100 and 120° .

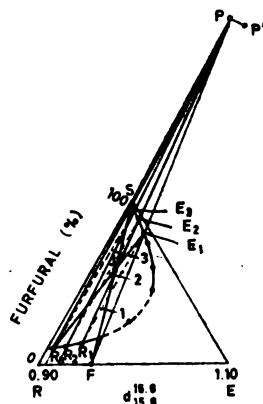


Fig. 3. Illustration of the method of Skogan and Rogers¹⁴.

TABLE IV. Estimation of the single points from conditions and equation checks: $\overline{E_1P/PP'} + \overline{FE_1} = \text{const.}$

Furfural/oil flow ratio	$\overline{PP'}$ (mm)	$\overline{E_1P}$ (mm)	$\overline{FE_1}$ (mm)	$\overline{E_1P/PP'} + \overline{FE_1}$ (mm)
1.85	7.0	156	178	200
2.67	6.5	94	188	202
3.07	5.0	83	189	206
3.70	4.5	66	193	208
6.30	2.5	34.5	200	214

Note: These measurements and the estimates of number theoretical stages were accomplished on a one-legged rectangle diagram, leg length 20 cm.

Equilibrium data for both oil distillate — furfural systems were transferred into equilibrium data for pseudoternary systems nonaromatics — aromatics — furfural for all equilibrium temperatures by the method described.

In order to obtain equilibrium data for the construction of a complete binodal line, the empirical correlations of Hand, Eq. 1, and Othmer and Tobias, Eq. 2, were applied to the equilibrium data of pseudoternary systems. The slope and intercept of straight lines obtained by the log — log system, the Hand and Othmer-Tobias equations, applied to the data for the lines, were calculated by the method of least squares. These lines were plotted and the data for complete binodal lines for both systems were obtained by interpolation and extrapolation of the former ones.

Thus obtained data for the equilibrium of pseudoternary systems were transferred into equilibrium data for multicomponent oil distillate — furfural systems by inversion of the method applied.

Phase diagrams, for both systems at 25° were presented to illustrate the reduction of the multicomponent system oil distillate — furfural to the pseudo-ternary one. The phase diagram for the system A at the same temperature is given in Fig. 4, while the phase diagram for the system B at 25°, too, in Fig. 5.

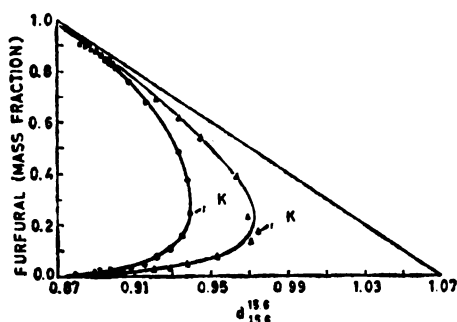


Fig. 4. Phase diagram for the system A at 25°, with data obtained by empirical correlation: o — correlation of Hand; Δ — correlation of Othmer and Tobias; $\times$ — experimental data; K — critical point.

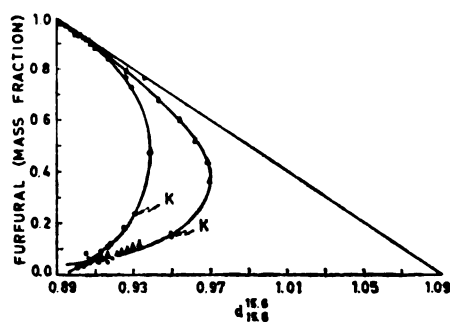


Fig. 5. Phase diagram for the system B at 25°, with data obtained by empirical correlation: o — correlation of Hand; Δ — correlation of Othmer and Tobias; $\times$ — experimental data; K — critical point.

Equilibrium data obtained by the calculations (by reduction of the multicomponent system and by the application of equilibrium empirical correlations) were compared with the ones obtained experimentally. The deviation square sum (δ^2) was used as the criterion for the comparison of calculated and experimental data. This procedure involves, also, the comparison of experimentally obtained data for the density and those obtained by calculations for the raffinate and the corresponding extract, as well as the mass fraction of furfural in the equilibrium stages. Statistical parameters are given in Tables V and VI.

TABLE V. Comparison of experimental and calculated data for the equilibrium system A: spindle oil, light distillate (SLD) — furfural

Temperature, °C	Correlation	
	Hand $\delta^2 \times 10^3$	Othmer-Tobias $\delta^2 \times 10^4$
25	8.11	3.20
60	0.43	0.19
80	0.29	5.52
100	0.73	0.16

According to these Tables it is obvious that the agreement of experimental and calculated data for the density of extract and raffinate as well as for the furfural fraction in equilibrium phases, was better when the empirical correlation by Othmer and Tobias was applied to the equilibrium data, than the correlation by Hand.

TABLE VI. Comparison of experimental and calculated data for the equilibrium system B: machine oil, heavy distillate (MD 100) — furfural

Temperature, °C	Correlation	
	Hand $\delta^2 \times 10^3$	Othmer-Tobias $\delta^2 \times 10^4$
25	7.79	0.35
60	0.73	1.62
80	0.12	4.69
100	0.24	0.11
120	1.80	0.45

The applied reduction method of the multicomponent liquid-liquid system to a pseudoternary one is general and it can be used as illustration for equilibrium data in multicomponent systems over the characteristic properties of the system, such as density, VGC, IV, refraction index, etc.

When the calculated and experimental data were compared, the agreement proved to be good, leading to the conclusion that the proposed procedure can be applied for the modification of multicomponent oil distillate — furfural systems.

CONCLUSION

The results of equilibrium data established for two multicomponent systems: oil distillate — furfural, obtained by extraction of aromatic components from the domestic oil distillate „Velebit“ are presented. Equilibrium data were obtained at temperatures of 25, 60, 80, 100 and 120°, at atmospheric pressure. These results were correlated and summarized in phase diagrams.

The multicomponent system spindle oil, light distillate (SLD) — furfural (A) was investigated on a battery of five mixer-settler extractors in a counter-current flow. Comparative analysis of the results obtained by this method was carried out by means of the results obtained by equilibration in a single stage. This analysis indicated a good correlation.

The reduction method of multicomponent liquid-liquid system to the pseudoternary nonaromatics-aromatics-solvent one was applied. The equilibrium data for the pseudoternary system were correlated with empirical equilibrium correlations, and it was found that the Hand and Othmer-Tobias correlations proved to indicate extremely good agreements with experimental values.

NOTATION

$\delta^2 = \delta_R^2 + \delta_E^2$ — square sum deviation of experimental and calculated values,

$\delta_R^2 = \sum_{i=1}^N (d_{e,i}^R - d_{r,i}^R)^2 + (x_{e,i}^R - x_{r,i}^R)^2$ — square sum deviation for raffinate for raffinate fraction of binodal line,

$\delta_E^2 = \sum_{i=1}^N (d_{e,i}^E - d_{r,i}^E)^2 + (x_{e,i}^E - x_{r,i}^E)^2$ — square sum deviation for extract fraction of binodal line,

- d_e^R, d_r^R — experimental and calculated values of density of the raffinate at 15.6°,
 d_e^E, d_r^E — experimental and calculated values of density of the extract at 15.6°,
 x_e^R, x_r^R — experimental and calculated values of mass fraction of furfural in raffinate,
 x_e^E, x_r^E — experimental and calculated values of mass fraction of furfural in extract,
 N — a number estimation,
 x_{AA} — mass fraction of heavy soluble components in raffinate,
 x_{CA} — mass fraction of light soluble components in raffinate,
 x_{BB} — mass fraction of solvent in extract,
 x_{CB} — mass fraction of light soluble components in extract,
 VGC — viscosity density constant,
 IV — viscosity index.

★

Acknowledgements. The authors wish to express their gratitude to the Scientific Council of Vojvodina, Novi Sad, and to the Novi Sad Petroleum Refinery, for financial support.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ ЕКСТРАКЦИОНИХ КАРАКТЕРИСТИКА ВИШЕКОМПОНЕНТНОГ СИСТЕМА: СЕЛЕКТОВАНИ НАФТНИ ДЕСТИЛАТ— ФУРФУРАЛ

АЛЕКСАНДАР Ш. ТОЛИЋ, МИЛАН Н. СОВИЉ, GYULA N. VATAI,
 БИЉАНА Д. ШКРЕБИЋ и ДРАГАН Љ. ПЕТРОВИЋ

*Институт за петрохемију, гас, нафту и хемијско инжењерство, Технолошки факултет,
 Универзитет у Новом Саду, 21000 Нови Сад*

У овом раду приказана су експериментална одређивања равнотежних података течно-течно за два вишекомпонентна система: нафтни дестилат — фурфурал, добијена при екстракцији аромата из вакуум дестилата домаће нафте „Велебит“. Вишекомпонентни систем нафтни дестилат — фурфурал испитиван је у противструјном току на лабораторијској батерији састављеној од пет екстрактора типа мешач-одвајач. Примењен је поступак свођења вишекомпонентног система нафтни дестилат — фурфурал на псеудотрокомпонентан систем: неаромати — аромати — фурфурал.

(Примљено 16. јануара 1982)

REFERENCES

1. W. L. Nelson, „*Petroleum Refinery Engineering*”, McGraw-Hill—Kogakusha, Tokyo 1958
2. G. D. Hobson, „*Modern Petroleum Technology*”, Applied Science Publishers, London 1975
3. Z. Zyul'kovskii, „*Zhidkostnaya ekstraktsiya v khimicheskoi promyshlennosti*”, Goskhimizadt, Leningrad 1963
4. L. Alders, „*Liquid-Liquid Extraction*”, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1959
5. M. Sovilj, D. Petrović, A. Tolić, *Hem. ind.* **12**, 785 (1978)
6. D. B. Hand, *J. Phys. Chem.* **34**, 1961 (1930)
7. D. F. Othmer, P. E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 693 (1942)
8. R. Treibal, „*Zhidkostnaya ekstraktsiya*”, Khimiya, Moscow 1966
9. T. G. Hunter, A. W. Nash, *Ind. Eng. Chem.* **27**, 836 (1935)
10. V. G. Skogan, M. C. Rogers, *Oil and Gas J.* **2**, 72 (1947)
11. E. A. Mazurenko, „*Spravochnik po ekstraktsii*”, Tekhnika, Kiev 1972.

INVESTIGATION OF THE AXIAL RADIATION INTENSITY DISTRIBUTION FOR DIFFERENT CATHODE SHAPES

IVANKA D. HOLCLAJTNER—ANTUNOVIĆ, VIDOSAVA M. GEORGIJEVIĆ and
VLADIMIR M. VUKANOVIĆ

*Institute of Physics, P.O.Box 57, YU-11001 Belgrade, and Institute of Physical Chemistry, Faculty
of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 22 February 1982)

The axial radiation intensity distribution was determined for elements of different ionization potentials present in traces in a d.c. arc plasma. The evaporation was carried out from the lower electrode (anode) while the shape and diameter of the upper electrode (cathode) was being altered. The effect of the cathode layer enhancement of radiation was explained using the spectrographic data as well as the photographs of the arc plasma.

A d.c. arc, burning between graphite electrodes, represents a spatial inhomogeneous source of radiation, important for the physical chemistry of plasma as well as for spectrochemical practice. The axial radiation intensity distribution is very convenient for determining the essential characteristics of this inhomogeneity. It is necessary to investigate the influence of different parameters on the radiation distribution along the arc axis. The particular features of the axial radiation distribution depend on the electrode polarity, geometry of electrodes, the length of the arc gap, the method and rate of sample introduction into the plasma, the arc atmosphere, the influence of various additions and other external factors (for instance the presence of a stream of gas or a magnetic field)¹.

Keeping in mind that the greatest inhomogeneity of radiation comes of the radiation density enhancement from the cathode layer, the influence of the cathode geometry on the shape of plasma (excited, luminous plasma zones) and on the axial radiation distribution, was studied in the present paper. Although the cathode layer enhancement of spectral line intensity was described in the classical works of Mannkoppf and Peters^{2,3} as well as in many other papers, the complete explanation of the effect has not been yet provided. In this work special attention was paid to the interpretation of the phenomena in the vicinity of the cathode.

EXPERIMENTAL

The axial radiation intensity distribution was determined for elements of different ionization potentials present in traces in a d.c. arc plasma. For this purpose the slit of a Zeiss PGS-2 spectrograph was inhomogeneously illuminated. In such conditions of illumination to each point in the source corresponds a point on the slit. The projection of the arc image onto the slit was performed in proportion 1:1.

In all the investigations the vertical free burning d. c. arc was used. The electrode gap was 6 mm and the arc current intensity 10 A. Exposure and pre-exposure times were 10 s and 1 s, respectively.

The axial relative radiation intensity distributions were determined for elements whose contents in the sample were of the order of 10^{-7} g/sample. Evaporation was carried out from the lower electrode (anode) of the type Ringsdorff No. RW0078, which was filled with 10 mg samples of graphite powder to which the oxides of elements to be investigated were added. While the shape of the lower electrode remained the same, the shape and diameter of the upper (cathode) electrode was altered throughout the experiment. The different types of cathodes are shown in Fig. 1.

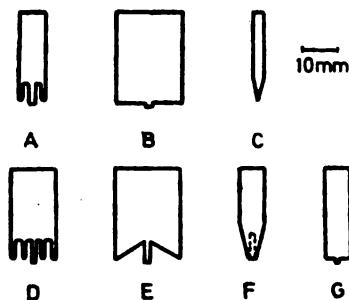


Fig. 1. Different types of the upper electrode (cathode)

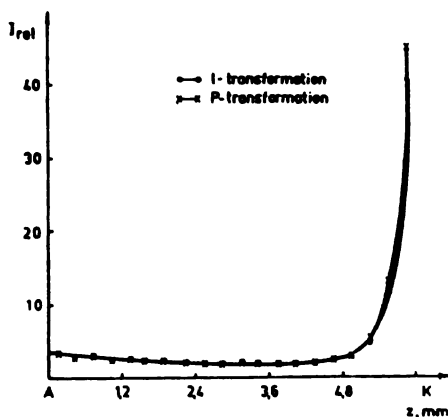


Fig. 2. The axial radiation intensity distribution calculated according to P and I -transformations

The absorbance was measured along the spectral lines at every 0.3 mm step in the gap. The measured absorbance was converted into the spectral line intensity using the P -transformation method⁴. The results obtained were checked by parallel calculations according to the I -transformation (Fig. 2). It was found that there were no essential differences in distributions in this comparison, so the P -transformation was used throughout the entire work. The averaging of the results, obtained from the series of three independent measurements for each step along the arc axis, was done.

In order to improve the concept of the cathode geometry influence on the axial intensity distribution, the plasma of the arc burning under the same conditions as in the case of axial distribution recording, was photographed. Having in mind that the exposure time in the axial distribution determinations was 10 s, the photographing was carried out after 10 s from the beginning of the arc burning. Use was made of the same cathode shapes as in the spectrographic determinations while the type of the anode remained the same.

RESULTS AND DISCUSSION

The axial relative radiation intensity distributions normalized to the anode are shown in Fig. 3 for elements In and Zn (whose ionization potentials are 5.38 and 9.39 eV resp.) for different cathode types. We employed such a type of cathode for which we anticipated that it will contribute to better understanding of cathode layer enhancement of radiation. Each of the observed electrodes has a little tip in the centre so the arc can burn more steadily^{5,6}.

The diagrams obtained for the axial distribution of relative spectral line intensity show that the shapes of distributions in the vicinity of the anode and in the arc column are similar for different types of cathodes and for all the

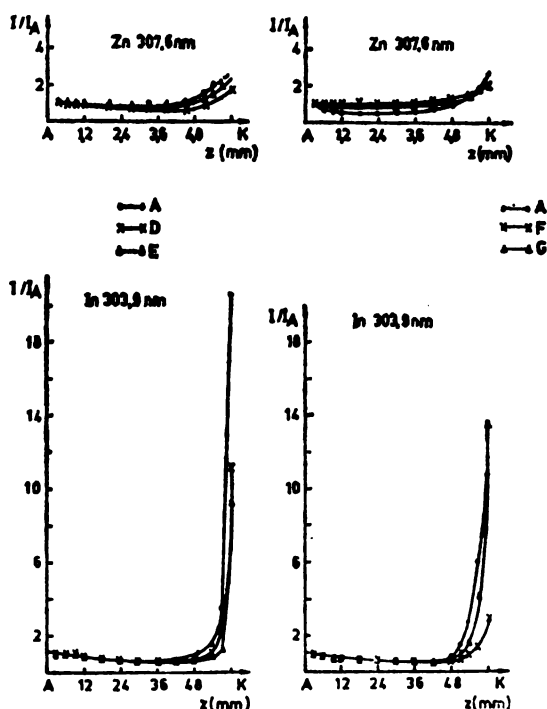


Fig. 3. The axial spectral line intensity distributions of radiation emitted by In and Zn for different cathode shapes

elements investigated. The radiation density slowly decreases with the increase of the distance from the anode surface. In the cathode vicinity the radiation density shows a significant increase approaching the cathode. This increase depends on the ionization potential of the element investigated and on the cathode type, which is not a new conclusion⁷. The distance from the lower electrode, where the radiation density begins increasing, is also the function of the ionization potential of the element and the cathode shape. A minimum on the axial intensity distribution curve can be found, and if it is closer to the cathode surface, the ionization potential of the element is lower. This distance nears the anode with the ionization potential increase.

In the histogram shown in Fig. 4, the enhancement factors are plotted as function of the ionization potential of the elements studied and of different cathode shapes (these values are in correlation). These factors are obtained as a ratio of intensity in the cathode layer and that in the arc column (in the middle of the arc gap).

The greatest cathode layer enhancement of radiation density can be noticed for the cathode types A and G which are similar in shape and dimension (only in the case of cathode A there is a crater concentric with the central tip). The existence of another concentric hole in the case of cathode D, which is of a bigger

diameter than cathodes A and G, decreases the cathode layer enhancement effect. Using the cathodes D and E, a similar effect is achieved. The lower cathode layer enhancement factor was found when cathode B was used, while the lowest factor was noticed for cathodes C and F.

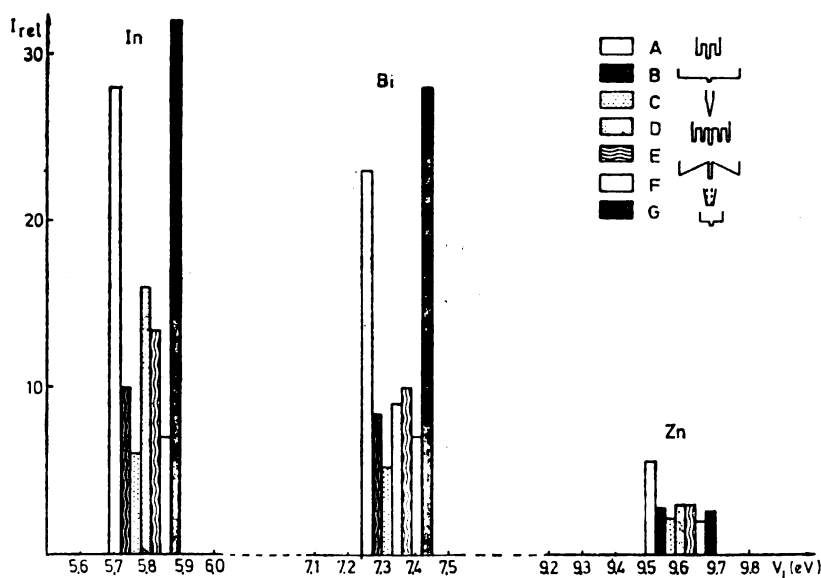


Fig. 4. Ratio of the ionization potential of elements to the enhancement factor (ratio of intensity in the cathode layer to that in the arc column) for different cathode types

Photographs of the arc plasma, i. e. their shining zones, are shown in Fig. 5. If we are dealing with narrow tapered electrodes, e. g. of shapes C and F, the arc plasma is the broadest, it is carried by the convection streams so that it extends beyond the tip around the electrode. A broad flat electrode, of type B, except for the cathode spot, is considerably cooler during arc burning. The plasma approaches the electrode only in the cathode spot and „runs away“ from the relatively cooler edge of the electrode. A similar situation is with cathode D. This electrode is similar in shape with cathode A, but its diameter is bigger and except for the hot tip, the edge of the electrode is cooler. In the vicinity of electrode D plasma behaves as in the case of a broad flat electrode (B). In both cases (B and D) plasma is spherical and is contracted towards the cathode surface^{8,9}. In the case of an electrode of type E, plasma also approaches only the hot tip of the electrode but its contracted zone is masked by the electrode edge. So the plasma is broader in the vicinity of cathode E than in the vicinity of cathode B. According to the spectrographic data there is a great enhancement of spectral line intensity at the shorter distance from the cathode. In this case, the convection streams are probably changed in the peripheral zones. Here, the arc is burning more steadily than with cathode B. In the case of electrodes A and G, except for the hot tip of the central narrow part of the electrode (cane) the edge of the crater is also very warm and arc plasma approaches most closely the hot edge of the cathode which emits electrons, too.

The results of spectrographic determinations as well as the analysis of the arc plasma photographs enable us to draw the conclusion that the cathode layer enhancement of spectral line intensity depends on the shape and the diameter of the electrode. This is in agreement with the assumption of Smirnova and Krinberg¹⁰ that the particle density in the vicinity of the cathode and the radiation

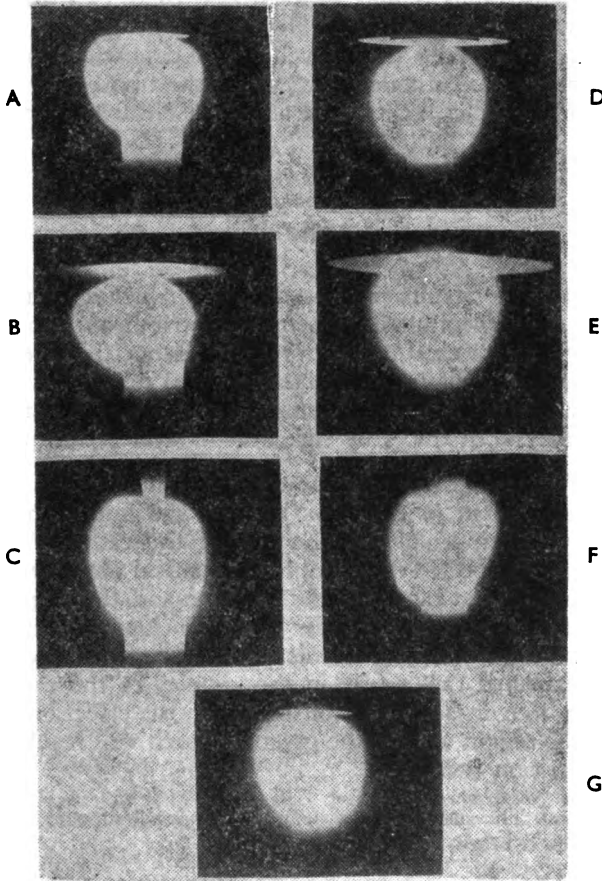


Fig. 5. Photographs of arc discharge for different cathode shapes

density too, are dependent on the cathode geometry. But, according to their assumptions, the broad flat electrode as a mechanical obstacle should have caused the greatest accumulation of particles and as a consequence the greatest radiation emission from the cathode layer. From our results, however, it is evident that there is no essential difference in cathode layer enhancement factors for two extreme cases — a broad flat electrode (type B) and narrow tapered electrode (type C) which, on the contrary, would cause the lowest retention of particles in front of the cathode. On the other hand, if the cathode effect on the particle (and radiation) density distribution would amount only to the action of a mechanical obstacle, which would stop the flow of particles, then, for the same type of cathode, there

would not be any difference in the cathode layer enhancement factors for the elements of different ionization potentials, which is not the case according to our results.

In our opinion, the cathode layer enrichment is affected by the configuration of the cathodic electric field, which is determined by the shape of the electrode. From the given photographs it may be seen that there is a difference in plasma shapes for different types of the upper electrode. The greatest cathode layer enhancement of radiation density is achieved in the case when the arc plasma most closely approaches the hot cathode parts, while the transport processes allow the longest retention of particles, due to the action of electrical forces in the cathode vicinity.

CONCLUSION

On the basis of the results presented we can conclude that the cathode geometry affects the axial spectral line intensity distribution, especially the cathode layer enhancement. Of practical interest is the inference that the electrode shapes A and G are the most suitable for spectrochemical determinations in the region adjacent to the cathode. We can recommend the use of these cathode types in spectrochemical analysis of traces by the cathode layer technique.

At the same time, these results are of importance for the explanation of the cathode layer enhancement of radiation and for the improvement of the theory of particle density distribution^{11,12}. The role of the cathode, which retains the particles, cannot be interpreted as a simple mechanical obstacle; the configuration of the electric field caused by the cathode shape and the degree of the cathode heating is of paramount importance for the retention phenomena. In the cases of cathodes A and G the arc shining zone is most close to the electrode hot portions. It is then to be expected that there, in the vicinity of the cathode, but beneath it, ions will remain longest and that, consequently, the effect on the particle transport velocity in this region will be the greatest which will result in higher particle and in higher radiation densities.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support by the Scientific Fund of the S. R. of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ АКСИЈАЛНЕ РАСПОДЕЛЕ ИНТЕНЗИТЕТА ЗРАЧЕЊА
ЗА РАЗЛИЧИТЕ ОБЛИКЕ КАТОДАИВАНКА Д. ХОЛЦЛАЈТНЕР-АНТУНОВИЋ, ВИДОСАВА М. ГЕОРГИЈЕВИЋ и
ВЛАДИМИР М. ВУКАНОВИЋ*Институт за физику, п. бр. 57, 11001 Београд и Институт за физичку хемију Природно-
математичког факултета, п. бр. 550, 11001 Београд*

Аксијалне расподеле интензитета зрачења одређиване су за елементе различитих потенцијала јонизације присутних у траговима у плазми лука једносмерне струје. Испаравање је вршено из доње електроде (анодe) док је облик и дијаметар горње електроде (катодe) мењан. Ефекат прикатодног појачања зрачења објашњава се коришћењем спектрографских података као и снимака лучне плазме.

(Примљено 22. фебруара 1982)

REFERENCES

1. H. I. Zil'bershtein, „*Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv*”, Izd. Khimiya, Leningradskoe otd., Leningrad 1971
2. R. Mannkopff, C. Peters, *Z. Physik* **70**, 444 (1931)
3. R. Mannkopff, *Ibid.* **86**, 161 (1933)
4. T. Török, K. Zimmer, „*Quantitative evaluation of spectrograms by means of I-transformation*”, Akadémiai Kiadó, Budapest 1972
5. T. Arnal, *Appl. Spectry* **23**, 372 (1969)
6. R. J. Decker, D. J. Eve, *Spectrochim. Acta* **25B**, 411 (1970)
7. I. Holclajtner, V. Georgijević, V. Vukanović, *Z. Anal. Chem.* **280**, 353 (19706)
8. G. Ecker, *Ergeb. Exakt. Naturw.* **33**, 1 (1961)
9. V. Finkel'nburg, G. Mekker, „*Elektricheskie dugi i termicheskaya plazma*”, Izdatel'stvo inostrannoi literatury, Moskva 1961
10. E. V. Smirnova, I. A. Krinberg, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **16**, 17 (1972)
11. I. Holclajtner-Antonović, V. Čadež, V. Vukanović, V. Georgijević, *Proc. 20th Coll. Spectrosc. Intern. and 7th ICAS*, Prague 1977, p. 523
12. I. Holclajtner-Antunović, V. Vukanović, V. Čadež, V. Georgijević, *Spectrochim. Acta* **33B**, 649 (1978).

УТИЦАЈ НЕКИХ КАТЈОНА НА МЕХАНИЗАМ И КИНЕТИКУ ЕЛЕКТРОТАЛОЖЕЊА И РАСТВАРАЊА БАКРА

ЗВОНИМИР Д. СТАНКОВИЋ

*Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду, ул. ЈНА 12,
19210 Бор*

(Примљено 12. маја 1980; ревидирано 2. априла 1982)

Утицај присуства у киселом сулфатном електролиту, јона Na^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} и NH_4^+ , на механизам и кинетику анодног растварања и катодне депозиције бакра, испитиван је коришћењем галваностатске методе. На основу добијених вредности за кинетичке параметре, утврђено је да присуство NH_4^+ јона има инхибирајући утицај, присуство Na^+ и Mn^{2+} јона нема утицаја а присуство Zn^{2+} јона има каталитичке ефекте, на електрохемијски процес растварања и депозиције бакра у сулфатном систему.

Бакар спада у групу метала за коју је, са гледишта механизма и кинетике процеса растварања и електродепозиције, до сада сакупљен највећи број експерименталних података и која је најбоље теоретски обрађена¹. Упркос томе, изненађујућа је чињеница да је мало података о каталитичким или инхибирајућим ефектима страних катјона на процес растварања и електродепозиције бакра².

С обзиром да се у комерцијалним поступцима бакар добија или рафинише помоћу раствора који увек, у виду примеса, садрже и стране катјоне, то је, поред теоретског, и од практичког интереса познавати тај утицај.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

Резултати су добијени коришћењем апаративног и методолошког аранжмана који је детаљно описан раније^{3,4}, па ће овом приликом бити изнети само најбитнији детаљи у вези са тим.

Радна електрода била је начињена од платине а облика сфере пречника 0,55 mm, смештена унутар спиралне помоћне електроде чија је површина била 300 пута већа од површине радне. И на помоћној и на радној електроди таложен је слој бакра густине струје од 15 mA cm⁻² за време од 30 min из испитиваног раствора. Жица од спектроскопски чистог бакра дужине 4 cm а пречника 2 mm, коришћена је као референтна бакарна електрода. Разлика потенцијала између припремљене радне електроде и референтне бакарне електроде, била је, у свим случајевима мања од 5 mV у одсуству протока струје.

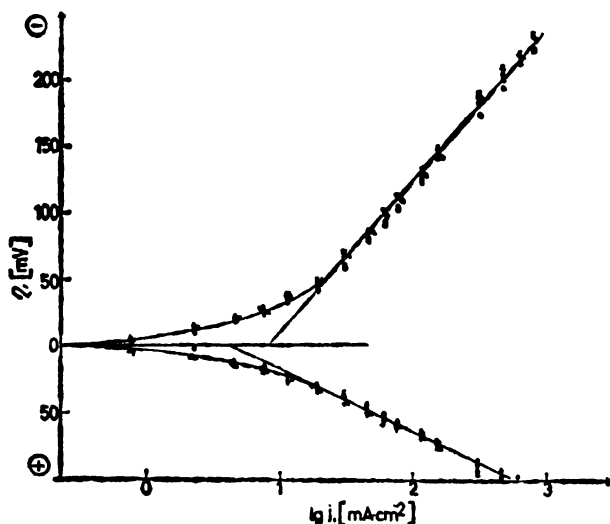
Галваностатске криве снимане су при јачини струјних импулса од 0,001 до 10,0 mA чије се време трајања кретало 200 ms, за ниже јачине струја, до 1 ms за више. Као извор струјних пулсева коришћен је склоп сачањен од генератора импулса тип AMEL Milano Mod. 566, и потенциостата-галваностата тип AMEL Milano Mod. 551.

Брзина кретања електронског млаза на осцилоскопу (тип Tektronix 549B) подешавана је тако да се добије стационарни део галваностатске криве.

Испитивања су извођена коришћењем синтетичког електролита припреманог од хемикалија Мерск квалитета, чија је концентрација у погледу сумпорне киселине, купри-јона и страних јона (мангано, цинк, натријум и амонијачног) износила: 1,5, 0,7 и 0,01, 0,1, 0,2 и 0,4 mol/dm³ респективно. Сва мерења изведена су на температури од 303 К.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Квази-стационарне вредности наднапона при различитим густинама струје одређиване су из галваностатских кривих и искоришћене за добијање Тафелових зависности за анодни и катодни процес и за сваки од испитиваних раствора. Вредности наднапона Тафелових зависности на сликама 1, 2, 4 и 5, приказане



Слика 1 Figure

Зависност наднапона од логаритма густине струје при различитим концентрацијама (mol/dm³) јона Na⁺ у раствору:

Dependence of the supertension on log current density for different Na⁺ concentrations (mol/dm³) in solution.

○ — 0,005, × — 0,05,
▼ — 0,15, △ — 0,30

су у односу на бакарну референтну електроду, чији је потенцијал у односу на zasiћену каломелову електроду у свим испитиваним растворима износи око 76 mV. На овим сликама пуним кружићима су приказане Тафелове зависности за „референтни“ раствор (раствор у коме није било страних катјона већ само 0,7 mol/dm³ Cu²⁺ и 1,5 mol/dm³ H₂SO₄).

За све испитиване растворе добијени су катодни Тафелови нагиби b_k од око 115 mV, а анодни b_a од 48–50 mV. Одговарајући коефицијенти преноса су $\alpha_k = 0,52$ и $\alpha_a = 1,25 \pm 0,15$.

Збир коефицијената преноса α_k и α_a је $1,77 \pm 0,15$ и близак је теоријској вредности⁴ од 2. С обзиром да су исте вредности Тафелових нагиба и коефицијената преноса добијене и за „референтни“ раствор, може се закључити да присуство страних катјона, таквих као што су: Na⁺, Zn²⁺, NH₄⁺ и Mn²⁺, у испитиваном интервалу концентрације од 0,02 до 0,4 mol/dm³, нема утицаја на механизам анодног растварања и катодне депозиције бакра у кисело-сулфатном раствору.

Вредности густина струје измене добијене у растворима у којима је, у односу на „референтни“ раствор варирана концентрација Na^+ јона у опсегу од 0,005 до 0,3 mol/dm³, исте су као и за референтни раствор, слика 1, и

Слика 2 Figure
Зависност наднапона од логаритма густине струје при различитим концентрацијама (mol/dm³) јона Zn^{2+} у раствору:

Dependence of the supertension on log current density for different Zn^{2+} concentrations (mol/dm³) in solution

○ — 0,02, × — 0,10,
▼ — 0,20, Δ — 0,40

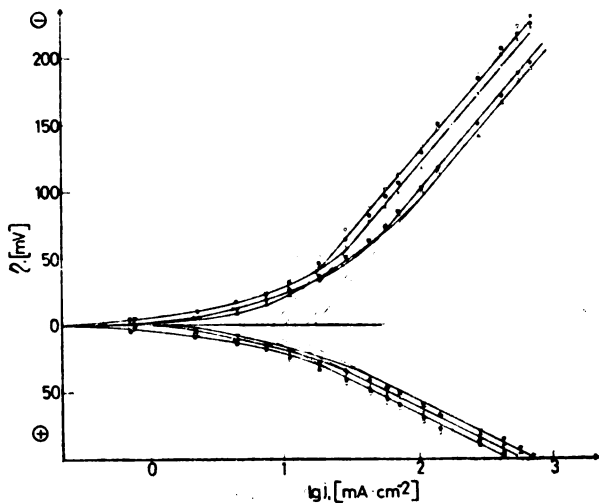


таблица I. Ово указује да присуство Na^+ јона у раствору у концентрацији до 0,3 mol/dm³, нема утицаја на кинетику и механизам анодног растварања и катодне депозиције бакра.

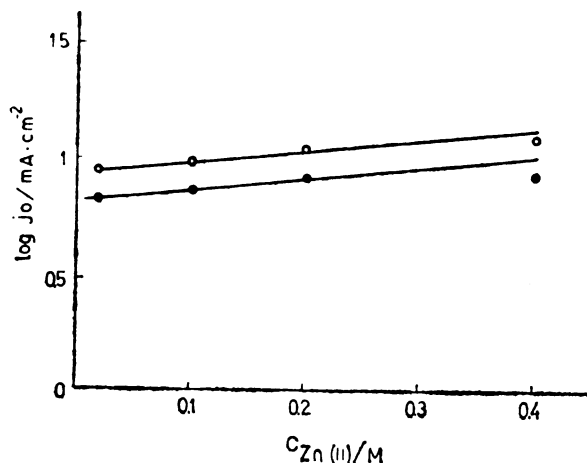
ТАБЛИЦА I TABLE

Кинетички параметри анодног растварања и катодног таложења бакра
(0,7 mol/dm³ Cu^{2+} , 1,5 mol/dm³ H_2SO_4)

Kinetic parameters of the anodic dissolution and cathodic deposition of copper (Solution: 0.7 mol/dm³ Cu^{2+} , 1.5 mol/dm³ H_2SO_4)

Страни катјони Foreign cations (mol/dm ³)	$(j_0)_a$ mA/cm ²	$(j_0)_k$ mA/cm ²	b_a mV	b_k mV	α_a	α_b	
Na ⁺	—	5,0	9,0	48	115	1,25	0,52
	0,005	4,1	7,8				
	0,05	4,1	7,8	48	115	1,25	0,52
	0,15	4,1	7,8				
	0,3	4,1	7,8				
Zn ²⁺	0,02	4,76	8,15				
	0,1	5,4	10,0	50	114	1,20	0,52
	0,2	7,4	14,8				
	0,4	7,4	17,0				
Mn ²⁺	0,02	3,8	7,8				
	0,1	5,3	11,1	50	115	1,25	0,52
	0,2	3,8	7,8				
	0,4	3,8	7,8				
NH ₄ ⁺	0,02	3,3	7,0				
	0,1	3,3	7,0	48	120	1,25	0,5
	0,2	2,0	4,7				
	0,4	2,6	5,9				

За растворе у којима је мењана концентрација Zn^{2+} јона у опсегу од 0,02 до 0,4 mol/dm³, добијене вредности за густину струје измене, слика 2, и таблица I, указује да при концентрацијама Zn^{2+} јона већим од 0,1 mol/dm³ постоји неки каталитички ефекат на процес анодног растварања и катодне депозиције бакра.



Слика 3 Figure
Зависност логаритма густине струје од концентрације Zn^{2+} јона у раствору
Dependence of log current density on Zn^{2+} concentration

На основу резултата приказаних на слици 3, квантитативно би се тај каталитички ефекат Zn^{2+} јона могао да исказе емпиријском релацијом:

$$(j_0)_k = 9,0 \exp(0,86 C_{\text{Zn}}) \quad (1)$$

$$(j_0)_a = 5,0 \exp(0,86 C_{\text{Zn}}) \quad (2)$$

где су $(j_0)_k$ и $(j_0)_a$ — густине струје измене анодног и катодног процеса, респективно, а C_{Zn} — моларна концентрација Zn^{2+} јона у раствору.

Предекспоненцијални фактори 9,0 и 5,0, у релацијама (1) и (2), представљају вредности густине струје измене катодног и анодног процеса, респективно, за случај када у раствору нису присутни Zn^{2+} јони.

Присуство Mn^{2+} јона у концентрацији од 0,2 до 0,4 mol/dm³ изгледа, на основу резултата приказаних на слици 4, и табlici I, да слично Na^+ јону, нема утицаја на механизам и кинетику анодног растварања и катодне депозиције бакра у сулфатном раствору.

Извесна одступања, добијена при концентрацији Mn^{2+} јона од 0,1 mol/dm³, пре би се могла приписати некој експерименталној грешци него каталитичком дејству Mn^{2+} јона, при наведеној концентрацији.

Резултати за густине струје измене добијени у растворима у којима је, мењана концентрација NH_4^+ јона у интервалу од 0,02 до 0,4 mol/dm³, слика 5, и таблица I, указују на извесан инхибирајући ефекат NH_4^+ јона, с обзиром да су све вредности густина струје измене, ниже од добијене вредности за референтни раствор.

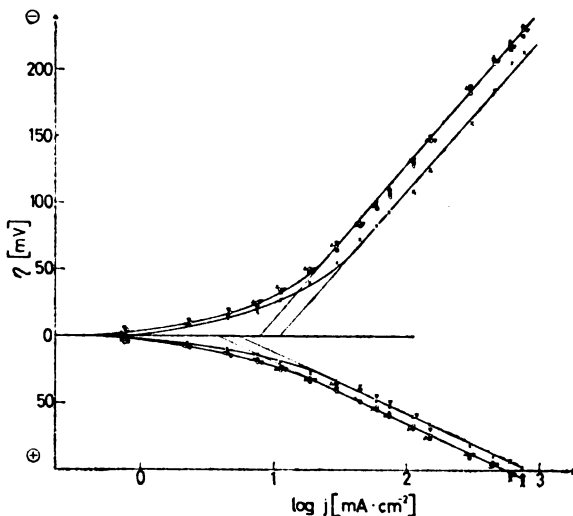
Иако су приказани резултати и квалитативни и квантитативни по својим вредностима, они не омогућавају давање егзактнијих и генералнијих теоријских објашњења евидентираних утицаја. Отуда се мора признати да порекло наведених ефеката није сасвим јасно. Као једно од могућих објашњења Аддић

Слика 4 Figure

Зависност наднапона од логаритма густине струје при различитим концентрацијама (mol/dm^3) јона Mn^{2+} у раствору.

Dependence of the supertension on log current density for different Mn^{2+} concentrations (mol/dm^3) in solution.

○ — 0,002, × — 0,10,
▼ — 0,20, △ — 0,40



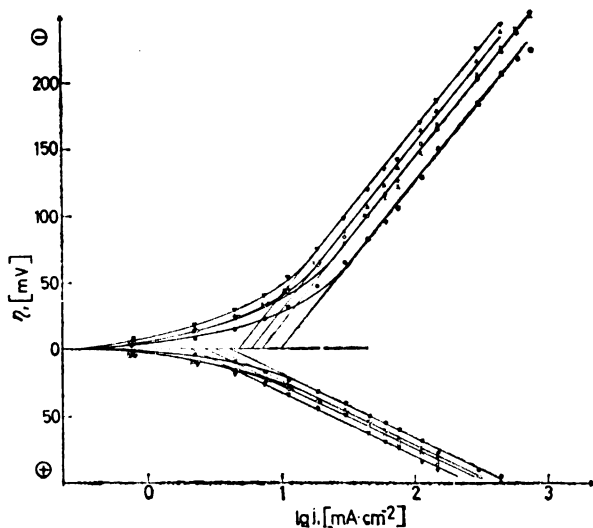
и сарадници⁸ наводе повећање брзине нуклеације присуством страних катјона. Објашњење које даје Schmickler⁹ засновано је на ефектима електростатичке адсорпције катјона чије присуство у адсорбату ремети структуру двојног

Слика 5 Figure

Зависност наднапона од логаритма густине струје при различитим концентрацијама (mol/dm^3) јона NH_4^+ у раствору.

Dependence of the supertension on log current density for different NH_4^+ concentrations (mol/dm^3) in solution.

○ — 0,02, × — 0,10,
▼ — 0,20, △ — 0,40



слоја и смањује или повећава брзину електрохемијске реакције. Conway и сарадници¹⁰ са своје стране развијају тзв. сферно-равански преклапајући модел

за међудејство хидратисаних јона у двојном слоју, једних са другим и са оријентисаним молекулима воде на електроди, а који такође може послужити при тумачењу појаве у вези са инхибирајућим или каталитичким дејством страних катјона.

Међутим, сигурно је да се за давање веродостојних објашњења, мора располагати са далеко већим бројем експерименталних података, но што је то сада случај.

ЗАКЉУЧАК

На основу приказаних резултата може се закључити следеће:

1. Присуство јона: Na^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} и NH_4^+ нема утицаја на механизам анодног растварања и катодног таложења бакра у киселим сулфатним растворима.
2. Јони Na^+ и Mn^{2+} не утичу на кинетику анодног растварања и катодне депозиције бакра.
3. Јони Zn^{2+} показују извесно каталитичко дејство на процес анодног растварања и катодне депозиције бакра, које се може исказати емпиријском релацијом: $(j_0)_{a,k} = A \exp(0,86 C_{\text{Zn}})$, при чему је $(j_0)_{a,k}$ — густина струја измене анодног односно катодног процеса, A — предекспоненцијални фактор чије су бројне вредности 5,0 и 9,0 (mA cm^{-2}), за анодни и катодни процес, респективно, и C_{Zn} — моларна концентрација Zn^{2+} јона у раствору.
4. Јони NH_4^+ имају извесно инхибирајуће дејство на процес електродепозиције и растварање бакра.

Могуће теорије које би се могле искористити за тумачење наведених појава, стоје у вези са одређеним променама у структури двојног слоја.

SUMMARY

EFFECT OF SOME CATIONS ON THE KINETICS AND MECHANISM OF ELECTRODEPOSITION AND DISSOLUTION OF COPPER

ZVONIMIR D. STANKOVIC

*Faculty of Engineering at Bor, University of Belgrade,
YU-19210 Bor, Yugoslavia*

The influence of the presence of Na^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} and NH_4^+ ions on the kinetics and mechanism of anodic dissolution and cathodic deposition of copper, in an acidic sulphate system, was investigated using the galvanostatic method. The obtained kinetic parameters indicate that presence of NH_4^+ ions has an inhibitory effect, the presence of Na^+ and Mn^{2+} has no effect, while Zn^{2+} ions produce a catalytic effect on the kinetics of both dissolution and deposition of copper.

(Received 12 May 1980; revised 2 April 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Деспић, Д. Дражић, О. Татић—Јањић, „Основи електрохемије”, Научна књига, Београд, 1970, стр. 327
2. З. Станковић, *Магистарски рад*, ТМФ Београд, 1978, стр. 47—64
3. Z. Stanković, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1862 (1981)
4. E. Mattson, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1586 (1962)
5. J. O'M. Bockris, M. Eno, *Ibid.* **58**, 1187 (1962)
6. J. O'M. Bockris, H. Kita, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 928 (1962)
7. H. G. Albaya, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **19**, 191 (1974)
8. Р. Адић, Н. Ђонлагич, М. Ђаловић, К. Попов, Ефекти адатома страних метала на кинетику и морфологију депозиције бакра, *Књига радова VI Југословенског симпозијума о електрохемији*, Дубровник, 1979, стр. 219
9. W. Schminckler, in „*Electrode Processes*”, S. Bruckenstein, J. D. E. McIntyre, B. Miller and E. Yeager, Editors, The Electrochemical Society Proceeding Series, Princeton, N. J. 1979, p. 65
10. B. E. Conway, H. Anderstein—Kozłowska, D. M. Novak, M. de Smet, *Ibid.* p. 271.

RAMAN SPECTRAL STUDY OF ZINC(II)-THIOCYANATE INTERACTION IN AQUEOUS SOLUTIONS

ANKICA ANTIĆ—JOVANOVIĆ, MILORAD JEREMIĆ and SNEŽANA KOVAČEVIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 4 December 1981)

Raman intensity measurements were made of aqueous zinc(II)-thiocyanate solutions containing various ratios of total zinc to total thiocyanate. These results revealed the formation of stepwise series of complexes, $\text{Zn}(\text{NCS})_n^{2-n}$ ($n = 1$ to 4). From the intensity changes, the 793 cm^{-1} band was attributed to 1:1 complex species with the zinc atom surrounded by thiocyanate and water molecules in octahedral coordination, while the 824 cm^{-1} band was assigned to higher complexes in which the zinc atom is in tetrahedral coordination. The logarithms of the cumulative stability constants β_1 – β_4 are 0.70, 1.87, 1.60 and 2.07.

Of the methods used for studying complex ions in aqueous solution, none is more direct than the measurement of Raman spectra of solutions. This method is direct in that each different complex species present should exhibit its characteristic vibrational spectrum thus giving possibility for both defining and detecting complex ions in aqueous solutions.

Aqueous complexes of $\text{Zn}(\text{II})$ with SCN^- have been studied recently by Raman spectroscopy^{1,2}. These studies have been concerned primarily with the stoichiometry of the complexes formed. However, there are some disagreements between the results obtained by two groups of authors. Strommen and Plane¹ interpreted the Raman spectra of the investigated system in terms of a formation of four members of the stepwise series of $\text{Zn}(\text{NCS})_n^{2-n}$ ($n = 1$ –4), but Manouvrier and Devaure² could not find evidence for the presence of $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ and $\text{Zn}(\text{NCS})_3^-$ in their investigation of the influence of pressure on the complex formation.

This work was undertaken in order to reinvestigate the stoichiometry of the complexes formed in the zinc — thiocyanate — water system, as well as to determine their stability constants.

EXPERIMENTAL

All chemicals used in this work were of analytical reagent grade.

The solutions studied were prepared from stock solutions of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ and NaSCN . The former was prepared by mixing of stoichiometric amounts of ZnO and standardized HClO_4 . The zinc concentration in the stock solution, which was the source of both the zinc and perchlorate ions, was checked by titration with EDTA.

Raman spectra were recorded at ambient temperature on a Spex 1401 Spectrometer using the 514.5 nm line of a Spectra Physics Model 164 argon ion laser. Band contours of each investigated solution were resolved assuming Gaussian band shapes. The relative intensities of resolved bands were obtained by comparing the area of the band in question with that of the 933 cm^{-1} band of ClO_4^- recorded immediately before and after. The intensities of the latter for each solution were corrected to that at a 1 mol/dm^3 concentration.

In order to establish the baseline, the spectra of pure aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ and NaSCN were used. All spectra were calibrated against wavenumbers of ClO_4^- and they are believed to be accurate to $\pm 2\text{ cm}^{-1}$.

RESULTS

Figure 1 shows the Raman spectra of three solutions with different NCS^- to Zn(II) ratios in both C—N and C—S stretching regions.

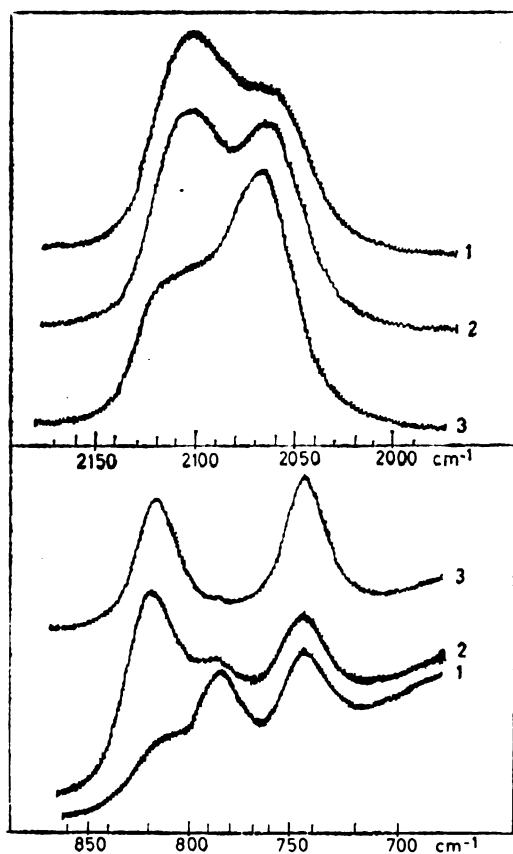


Fig. 1. Raman spectra of solutions with different SCN^- to Zn(II) ratios: 1 — 1:1; 2 — 3:1 and 3 — 6:1

As it can be seen, each solution exhibits new bands in addition to free thiocyanate $\nu_1(\text{C—N})$ and $\nu_8(\text{C—S})$ bands at 2068 and 747 cm^{-1} , respectively. The intensity of these new bands, which are located at 793 , 824 and 2110 cm^{-1} , change markedly as the total thiocyanate to total zinc ratio is changed. It was therefore apparent that they arise from separate chemical species.

The band at 793 cm^{-1} is evident in the spectra of solutions with low $[\text{SCN}^-]/[\text{Zn(II)}]$ ratios. The band at 824 cm^{-1} appears with increasing the ligand-to-metal ratio and it grows in intensity at the expense of the 793 cm^{-1} band. Therefore, our observation indicates that the latter band belongs to complexes with a lower ligand-to-metal ratio, while the 824 cm^{-1} band is due to higher complexes. A less distinctive change occurs in the $\nu_3(\text{C}-\text{N})$ stretching region. Namely, only one new band was found here. Its intensity varies with the solution composition too. It is difficult to assign this band to a particular complex species. It is probably an unresolved band due to all complexes formed in solution.

In order to determine the intensity and the stability of the complexes formed, Raman spectra of four series of solutions, prepared in accordance with the mole-ratio method, were recorded. The zinc concentration in these series were 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 mol/dm^3 . The spectra of each solution were resolved as described above. The average ligand number $\bar{n}$ was found using the relation $\bar{n} = (C_L - C_F)/C_M$, where C_L and C_F denote the total ligand and metal concentrations, and C_M — the concentration of unbound thiocyanate in the same solutions. The latter was found as the ratio of curve resolved intensity and the molar intensity of free thiocyanate band, evaluated in a manner proposed by Irish *et al*³.

It was found that $\bar{n}$ has a maximum value of 3.5 in the studied concentration range (Fig. 2), indicating the absence of complexes with a higher order than 1:4. The obtained results indicate also the formation of mononuclear species only because data from four different series lie on the same curve.

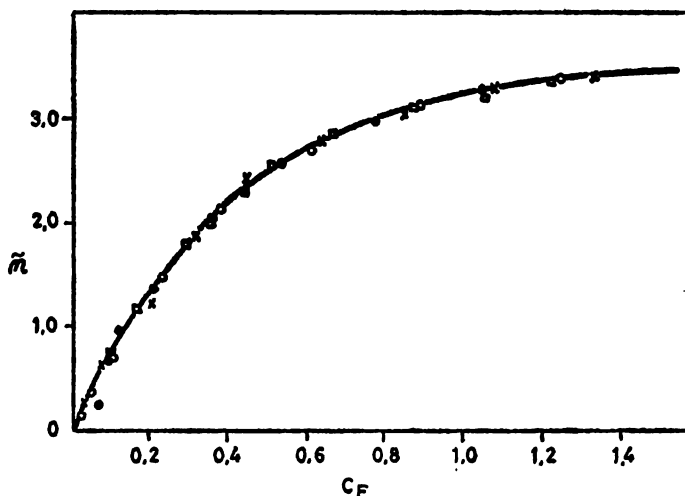


Fig. 2. Average ligand number $\bar{n}$ against free thiocyanate concentration for mole-ratio experiments: $\square$ — 0.2 mol/dm^3 ; $\times$ — 0.3 mol/dm^3 ; $\bullet$ — 0.4 mol/dm^3 and $\circ$ — 0.5 mol/dm^3 .

Figure 3 shows the change of the relative intensity of the combined 824 and 793 cm^{-1} bands against the $[\text{SCN}^-]/[\text{Zn(II)}]$ ratio in investigated solutions. Gradual levelling off at relatively low ligand-to-metal ratios in each case indicates a fair stability of the complexes formed.

We have calculated overall stability constants β_1 – β_4 for four members of the stepwise series $\text{Zn}(\text{NCS})_n^{2-n}$ ($n=1-4$) starting from the equation

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 C_F + 2\beta_2 C_F^2 + \dots}{1 + \beta_1 C_F + \beta_2 C_F^2 + \dots}$$

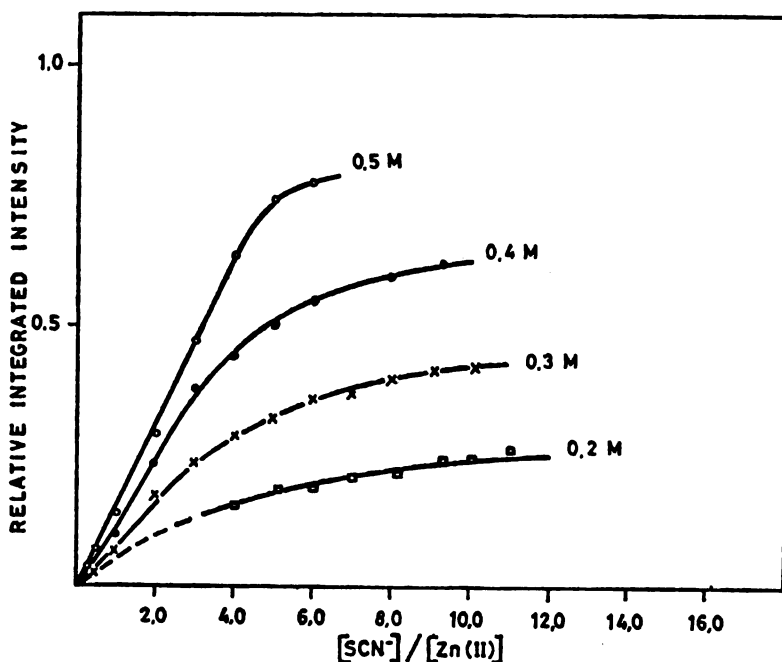


Fig. 3. Relative integrated intensity of the combined 824 and 793 cm^{-1} bands against thiocyanate to zinc mole ratio: $\square$ – 0.2 mol/dm^3 Zn(II) ; $\times$ – 0.3 mol/dm^3 Zn(II) ; $\bullet$ – 0.4 mol/dm^3 Zn(II) and $\circ$ – 0.5 mol/dm^3 Zn(II) .

TABLE I. Stability constants for Zn(II) -thiocyanate complexes

Method*	Medium*	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	Ref.
Ram	var	0.70	1.87	1.60	2.07	this work
Ram	var	0.14	1.87		2.30	2
pol	3 NaClO_4	-0.14	0.90	1.20	1.29	4
ir	var	0.91				5
pol	2 KNO_3	0.48	0.84	0	1.30	6
MgH	3 KNO_3	1.46	2.17	2.34	2.01	7

* Ram = Raman spectra; pol = polarography; ir = infrared spectra; MgH = e.m.f. with amalgam electrode; var = ionic medium varied.

The obtained values are summarized in Table I and compared with those found in literature⁴⁻⁷. As can be seen, the results obtained presently agree best with

the data of Manouvrier and Devaure². Despite the disagreements with the others, all values show that the complexes formed do not exhibit very high stabilities.

Curves of the degree of formation of each species, α , are illustrated in Fig. 4.

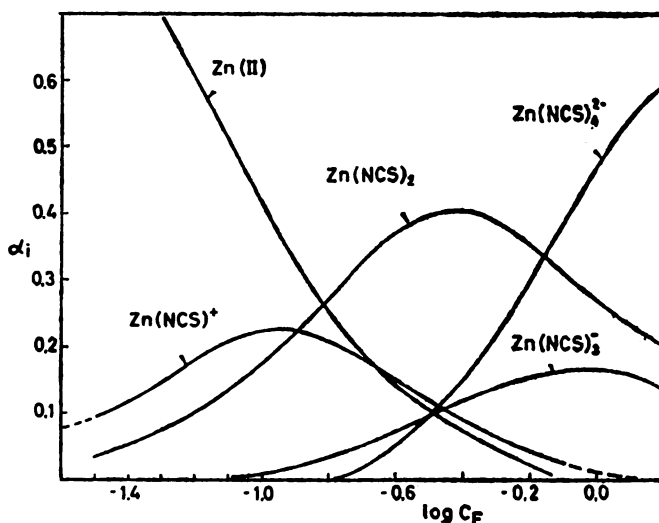


Fig. 4. Formation curves: α against $\log$ free thiocyanate concentration.

Extrapolations were made to lower concentrations using the calculated β_1 because as $\log C_F$ becomes smaller than -1.6 , only one complex species concentration is significant.

DISCUSSION

The SCN^- ion is linear belonging to the $C_{\infty v}$ symmetry point group. It has three fundamental vibrational modes: $\nu_1(\Sigma^+) = 2070 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\Pi) = 460 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_3(\Sigma^+) = 747 \text{ cm}^{-1}$ corresponding approximately to C—N stretching, doubly degenerate SCN^- bending and C—S stretching respectively. But, on the coordination of the SCN^- ion to the metal, the position of these bands are changed depending on the site of ligand bonding. It is well established that complexation of the ion through the N atom results in an increase up to 90 cm^{-1} in the ν_3 frequency and up to 40 cm^{-1} in ν_1 , while the complexation through the S atom results in a decrease of up to 55 cm^{-1} in ν_3 and accompanying in ν_1 up to 70 cm^{-1} .

Our results (Fig. 1) show that the SCN^- ion binds Zn(II) through the nitrogen end. Existence of two bands in the C—S stretching region indicates an existence of more than one complex in solution but it does not necessarily mean that only two species exist in solution as assumed by Manouvrier and Devaure². These complexes could be polynuclear species, geometrical isomers or members of stepwise series.

Existence of polynuclear complexes could be excluded on the basis that all values of the average ligand number, $\bar{n}$, obtained from different series of experi-

ments, lie on the same curve (Fig. 3) indicating that only mononuclear species are formed. The absence of such complexes is supported by other our results. These are the lack of any band in the $100-259\text{ cm}^{-1}$ region, where one would expect to find symmetric metal-metal stretching frequencies if the Zn(II) moiety existed in solutions, as well as the lack of bands around 720 and 2150 cm^{-1} , which are characteristic for bridging through SCN^- . On the other hand, the unequal changes of intensity of the 824 and 793 cm^{-1} bands with varying of the $[\text{SCN}^-]/[\text{Zn(II)}]$ ratio, indicate that they must arise from species with different stoichiometry. Thus, our results can be interpreted only in terms of an existence of a stepwise series of Zn(NCS)_n^{2-n} in which the Zn(NCS)_4^{2-} complex is the highest member (Fig. 2).

We have assigned the band at 793 cm^{-1} to the Zn(NC)^+ species because it has a sharp maximum when the $[\text{SCN}^-]/[\text{Zn(II)}]$ ratio is equal to 1. The intensity of the 824 cm^{-1} band was increased gradually from zero to the maximal value while the ligand-to-metal ratio changed from 0.5 to 4. We assigned therefore this band to all other members of the stepwise series. It appears that the C—S frequency of higher complexes is not so sensitive to the number of ligands bound to metal to be resolved for each member of the series.

It is widely accepted that Zn(II) is octahedrally coordinated by six water molecules in aqueous solution. It appears that substitution of one water molecule by the thiocyanate ion does not change the geometry of the complex. Addition of more than one ligand to the central atom causes a change of the octahedral coordination, resulting in an increase of the $\nu_3(\text{C—S})$ frequency from 793 cm^{-1} to 824 cm^{-1} . From the simple bond polarizability theory one would expect that complexes with higher numbers of charged ligands scatter at lower frequencies. Since experimental results reveal opposite features, the only way for Zn(II) to attain stronger interaction with a higher number of ligands is to change from octahedral to tetrahedral coordination. This is further supported by the fact that Zn(II) forms tetrahedral complexes with halogen ligands.

ИЗВОД

ПРОУЧАВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ Zn(II) И ТИЦИЈАНАТНОГ ЈОНА МЕТОДОМ РАМАНСКЕ СПЕКТРОМЕТРИЈЕ

АНКИЦА АНТИЋ-ЈОВАНОВИЋ, МИЛОРАД ЈЕРЕМИЋ и СНЕЖАНА КОВАЧЕВИЋ

Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Београду, у. бр. 550, 11001 Београд

Испитивање раманских спектра водених раствора смеше $\text{Zn(ClO}_4)_2$ и NaSCN показала су присуство серије комплекса Zn(NCS)_n^{2-n} ($n=1-4$). На основу промене интензитета трака утврђено је да трака на 793 cm^{-1} потиче од $\nu_3(\text{C—S})$ вибрације комплекса са стехиометријским односом $\text{Zn(II)}:\text{NCS}^+$ једнаким 1:1, док трака на 824 cm^{-1} потиче од $\nu_3(\text{C—S})$ вибрације тетраедарских комплекса који садрже више од једног тиоцијанатног јона. Логаритамске вредности констаната стабилности $\beta_1-\beta_4$ формираних комплекса износе: 0,70, 1,87, 1,60 и 2,07.

(Примљено 4. децембра 1981)

REFERENCES

1. D. P. Strommen, R. A. Plane, *J. Chem. Phys.* **60**, 2643 (1974)
2. E. Manouvrier, J. Devaure, *J. Raman Spectrosc.* **7**, 81 (1978)
3. D. E. Irish, R. V. Thrope, *Can. J. Chem.* **53**, 1414 (1975)
4. H. G. Tsiang, K. H. Hsu, *Kexue Tongbao* 653 (1959)
5. S. Fronaeus, R. Larsson, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1433 (1962)
6. R. E. Frank, D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1736 (1953)
7. A. M. Golub, G. D. Ivanchenko, *Zh. Neorgan. Khim.* **3**, 333 (1958)
8. R. E. Hester, K. Krishnan, *J. Chem. Phys.* **48**, 825 (1968).

GHDB-829

UDC 582.893:547.597

Note

■

NOTE — БЕЛЕШКА

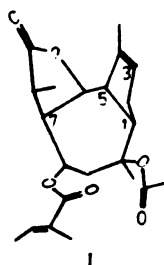
SESQUITERPENE LACTONES FROM *LASERPITIUM ALPINUM* L. (UMBELLIFERAE)

MIODRAG ĐERMANOVIĆ, SLOBODAN MLADENOVIĆ, NIKOLA RISTIĆ* and MILUTIN STEFANOVIĆ

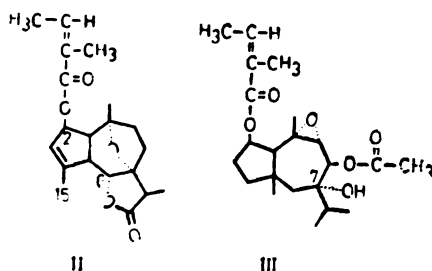
Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, *Faculty of Agriculture, University of Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(Received 1 April 1982)

The domestic plant genus *Laserpitium* (fam. Umbelliferae) consisting of *L. siler* L., *L. latifolium* L., and *L. marginatum* L. has been in our laboratories a subject of an extensive chemical investigation on the sesquiterpene lactone contents, and new substituted guaianolides have been isolated¹. Assuming that all guaianolides in plants of the same genus are formed using the similar biosynthetic mechanisms, we subjected one of these new guaianolides (I) to X-ray structure determination in



sesquiterpene (pseudoguiane) III:
molecular formula $C_{28}H_{34}O_6$
(394.49);
melting point 137°; $[\alpha]_D^{25}$ —
— 59.56° ($c=0.64$ chl.).



The structures of the new products were deduced based on the analysis of their ¹H NMR spectra characterizing signals which are given in Table I. It can be seen that guaianolide II

TABLE I.

¹H NMR data for compounds II and III (taken in deuterochloroform)

Protons	Compound II	Compound III
C-2	5.08 dd $J=7$ Hz, $J=10$ Hz	5.35 td $J=4$ Hz, $J=10$ Hz
C-3	5.35 m	—
C-6	4.76 d $J=2$ Hz	—
C-8	—	5.00 d $J=6$ Hz
C-9	—	5.00 d $J=6$ Hz
C-9	—	3.00 d $J=6$ Hz
C-13	1.26 s	0.90 d $J=7$ Hz
C-14	1.30 s	1.46 s
C-15	1.88 s	1.31 s
Ac	—	2.13 s
Ang	1.83, 2.03	1.98, 2.11
H-ester	6.08 m	6.20 m

order to establish the absolute configuration at the asymmetric centres C-5, C-6, C-7, C-8 and C-1². Thus as shown in formula I, the true stereochemistry of these centres (being 1 α H, 5 β H, 6 α H, 7 α H, and 8 α H) has been attained, but it should be noted that it differs slightly from the findings of other authors³.

In order to secure other substrates for checking our stereochemical model set forth above, we continued our search for other guaianolides in the plants of genus *Laserpitium*. Thus, from the plant *L. alpinum* L. (collected on the mountain Vranica, Bosnia) we isolated, employing the usual procedure, two new compounds, as follows:

guaianolide II: molecular formula $C_{20}H_{26}O_5$
(346.41); melting point 67°;
 $[\alpha]_D^{25}$ — 41.75° ($c=0.32$ chl.);

does not fit completely into the envisaged stereochemical pattern set out above, having a different orientation of the hydrogen atom at the C-6 asymmetric centre. This discrepancy can be explained in terms of the existence of an oxide bridge connecting C-10

and C-7 atoms. Presumably, inversion around the C-5 — C-6 bond must take place in order to satisfy the proximity factor for the precursor OH-groups involved in the oxide ring formation.

ИЗВОД

СЕСКВИТЕРПЕНСКИ ЛАКТОНИ ЗА БИЉНЕ ВРСТЕ *LASERPITIUM ALPINUM* L. (фам. UMBELLIFERAE)

МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ, СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ, НИКОЛА РИСТИЋ*
и МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, Београд,
*Поштомбрдњи факултет Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију
и металургију, Београд

Хроматографијом на стубу SiO_2 из пречишћеног хлороформског раствора домаће биљне врсте *Laserpitium alpinum* L. (150879, Враница, БиХ), изолована су два нова кри-

стална сесквитерпена, II и III, који су идентификовани на основу ^2H NMR спектара.

(Примљено 1. априла 1982)

REFERENCES

1. M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović, D. Jeremić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **42**, 639 (1977) and references therein.
2. I. Krstanović, Lj. Karanović, M. Stefanović, M. Đermanović, *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 793 (1981).
3. Z. Samek, T. Vanek, M. Holub, *Collection Czech. Chem. Commun.* **46**, 941 (1981).

NOTE — БЕЛЕЖКА

CHEMICAL INVESTIGATION OF DOMESTIC PLANT SPECIES
TANACETUM MACROPHYLLUM Willd (COMPOSITAE)

NIKOLA RISTIĆ, MIODRAG ĐERMANOVIĆ, SLOBODAN MLADENOVIĆ, ALEKSANDAR
JOKIĆ and MILUTIN STEFANOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade, Faculty of Agriculture, University of Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(Received 2 April 1982)

Five plant species of the genus *Tanacetum* L. (*T. parthenium* L., *T. vulgare* L., *T. macrophyllum* Willd., *T. corymbosum* L., and *T. serotinum* L.) have been thoroughly chemically investigated on the contents of sesquiterpene lactones. It was found that this genus contains three types of these compounds: eudesmanolides, germacranolides and guaianolides. The common characteristic of all the lactones isolated is the presence of an alpha-methylene-gamma-lactone ring which is admittedly responsible for generating biological activity in these compounds¹.

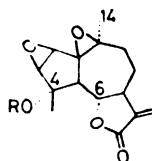
The plant species *Tanacetum macrophyllum* Willd was collected on the Goč mountain, SR Serbia, in 1978. After drying, the plant material (aerial parts) was pulverized and extracted with chloroform. The purified chloroformic extract, obtained through the usual work-up procedure², was chromatographed on a silica gel column and, after elution with benzene/ethyl acetate with increasing increments of ethyl acetate, gave as one of the more polar products crystalline guaianolide having the following physico-chemical characteristics:

Molecular formula $C_{15}H_{18}O_5$ (278.29);
Melting point: 249°C.;
[α]_D²³ + 26.72° (c = 0.6 chl.);
IR (KBr disc); 3450, 1760 and 1680 cm⁻¹;
MS: 278 (molecular ion), 260 (278 - 18).

These data, considered together with the pertinent NMR data (Table I), proved that the

guaianolide isolated is chrysartemin A isolated by Romo *et al.*, from a different plant source³, (Formula I, R = H):

By heating lactone I (R = H) with Ac_2O , the corresponding acetate (Ia; R = Ac) was prepared. The structure of this acetate was confirmed by interpreting its ¹H NMR spectrum (Table I):



I R = H

Ia R = Ac

TABLE I.

¹H NMR data for compounds I and Ia*

Protons	Compound I	Compound Ia
H-2	3.66 d, J = 1.5 Hz	3.71 d, J = 1.5 Hz
H-3	3.28 d, J = 1.5 Hz	3.38 d, J = 1.5 Hz
H-6	4.41 t, J = 11 Hz	4.23 t, J = 11 Hz
H-13a	5.38 d, J = 3.5 Hz	5.58 d, J = 3.5 Hz
H-13b	6.23 d, J = 3.5 Hz	6.33 d, J = 3.5 Hz
H-14	1.43 s	1.53 s
H-15	1.20 s	1.30 s
Ac	—	2.13 s

* The spectrum of I was taken in deuterioacetone; the spectrum of Ia was taken in deuteriochloroform.

ИЗВОД

ХЕМИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ ДОМАЋЕ БИЉНЕ ВРСТЕ TANACETUM MACROPHYLLUM WILLD (Compositae)

НИКОЛА РИСТИЋ, МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ, СЛОБОДАН МЛАДЕНОВИЋ, АЛЕКСАНДАР
ЈОКИЋ и МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Београд,
Половпроектни факултет Универзитета у Београду и Институт за хемију, технологију
и металургију, Београд.*

Хроматографијом на стубу SiO_2 из пре-
чишћеног хлороформског екстракта домаће
биљне врсте *Tanacetum macrophyllum* Willd
(260578), Стрменица—Гоч СРС) изолована

је први пут из ове биљне врсте кристална
супстанца I, која је идентификована на
основу IC и ^1H NMR спектра.

(Примљено 2. априла 1982)

REFERENCES

1. Eloy Rodriguez, G. H. N. Towers, J. C. Mitchell, *Phytochemistry* **15**, 1573 (1976)
2. M. Stefanović, S. Mladenović, M. Ђермановић, D. Jeremić, *Glasnik Hem. Društva Beograd* **42**, 639 (1977)
3. J. Romo, A. Romo de Vivar, R. Trevino, P. Joseph-Nathan, E. Diaz, *Phytochemistry* **9**, 1615 (1970).

NOTE — БЕЛИБИКА

SESQUITERPENE LACTONES FROM YUGOSLAV PLANT SPECIES
TELEKIA SPECIOSA (Schreber) Baumg. (COMPOSITAE)

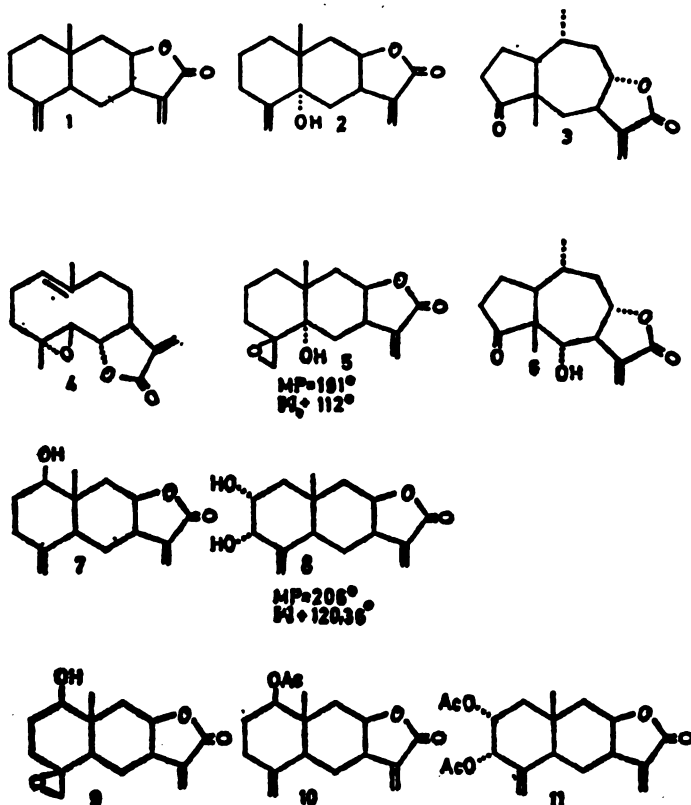
SLOBODAN MLADENović, MILUTIN STEFANOVIĆ and MIODRAG ĐERMANOVIĆ

Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(Received 12 April 1982)

Telekia speciosa species has been already a subject of chemical investigations¹. In addition to acetylenic derivatives, three eudesmanolides (1, 2, and 7) have been insofar isolated². However, a reinvestigation of the aerial part of Yugoslav species (collected, on the Goč Mountain, East Serbia, 210778) has shown that in addition

to the sesquiterpene lactones 1, 2, and 7 (alantolactone, telekin and isotelekin), two new pseudoguaianolides (3) and (6) are being present, having an inverse configuration of CH₃-group on C-10 of lactone skeleton, recently also isolated by Bohlmann³⁻⁵.



The two new eusdemanolides (5) and (8) have been also found, 5 being the epoxidation product of the exomethylenic group in position-4 of telekin (2), and the latter compound (8) being 2 α , 3 α -dihydroxy derivative of alantolactone (1). Moreover, a germacranolide (4), already isolated from different plant sources⁶, has been also found in this plant.

The structures and configurations of the

new constituents have been established by interpreting spectral evidence recorded (Table I). Besides, the known telekin has been correlated to the new lactone (5) by a simple epoxidation reaction with MCPBA in ether solution.

Additionally, a few unknown derivatives (9, 10, and 11) of lactones (5) and (8) have been synthesized through the appropriate chemical transformations.

TABLE I. ¹H NMR data for compounds 5 and 8

No.	Molecular formula (M. W.)	¹ H - NMR (CDCl ₃) δ (ppm).		IR (KBr) ν (cm ⁻¹)	MS m/e	A n a l y s i s			
						C	H		
5	C ₁₅ H ₂₀ O ₄ (264.31)	C-7	3.33 m	OH	3500	264 (43%)	68.16	7.63	Calcd. Found.
		C-8	4.61 m	γ-lactone	1760	219 (100%)	67.95	7.64	
		C-13	5.61 d	C=CH ₂	1680				
			J=1.5 Hz	conj.	828				
			6.20 d	epox.	1265				
			J=1.5 Hz						
			C-14	1.08 s					
		C-15	2.78 s						
8	C ₁₅ H ₂₀ O ₄ (264.31)	C-2	3.45 m	OH	3300	264 (12%)	68.16	7.63	Calcd. Found.
		C-3	4.45 m	γ-lactone	1780	228 (100%)	68.34	7.70	
		C-7	2.91 m	C=CH ₂	1680				
		C-8	4.58 m	conj.	830				
		C-13	5.65 d	C=CH ₂	1670				
			6.20 d		880				
			C-14	0.83 s					
			C-15	4.74					
				5.11					

ИЗВОД

СЕСКВИТЕРПЕНСКИ ЛАКТОНИ ИЗ ЈУГОСЛОВЕНСКЕ БИЉНЕ ВРСТЕ

Telekia speciosa (Scherber) Baumg. (Compositae)

СЛОБОДАН МЛАДНОВИЋ, МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ и МИОДРАГ ЂЕРМАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета, Београд, б. бр. 550,
11001 Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Хроматографијом на стубу силика-гела из пречишћеног хлороформског екстракта домаће биљне врсте *Telekia speciosa* (210778, Гоч, СР Србија) изоловани су поред до сада познатих 1, 2, 3, 4, 6 и 7 и два нова 5 и 8

чије су структуре одређене на основу проучавања ¹H NMR, IR спектра. Производи 9, 10 и 11 синтетизовани су ацетиловањем и епоксидацијом производа 5 и 8.

(Примљено 12. априла 1982)

REFERENCES

1. F. Bohlmann, C. Zdero, „Naturally Occurring Acetylenes”, Academic Press, London 1979
2. V. Benesova, V. Herout, F. Šorm, Collection Czech. Chem. Commun. 26, 2916 (1961)
3. F. Bohlmann, W. R. Abraham, Phytochemistry 18, 887 (1979)
4. F. Bohlmann, J. Jakupovic, A. Schuster, Ibid. 20, 1891 (1981)
5. M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović, D. Jeremić, Glasnik Hem. društva Beograd 42, 639 (1977) and references therein
6. A. Quick, D. Rogers, J. Chem. Soc. Perkin II 460 (1976).

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-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. Слободан В. Рибникар, Институт за физику хемију, Природно-математички факултет, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: ŠTJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV
S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, D. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ
D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, I. J. LORENC, U. MILOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOHLJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*Р. М. Јанков, В. Шошкић и М. Стефановић: Микробиолошка трансформација стероида. VIII, Ферментација 2,3-епоксиандростана помоћу <i>Helicostylum piriforme</i> и помоћу <i>Curvularia clavata</i> Jain	241
*А. М. Ел-Нагар, М. Р. Захер и С. А. А. Ел-Гафар: Синтеза неких пептида који садрже триптофан, валин и глицин	253
*Д. И. Раковић, С. А. Степанјан и Л. А. Грибов: Проучавање инфрацрвеног спектра кополимера 2-фенилвинил етилера и анхидрида малеинске киселине. I. Решење обрнутог спектроскопског проблема анхидрида хилибарне киселине	261
*Д. И. Раковић, С. А. Степанјан и Л. А. Грибов: Проучавање инфрацрвеног спектра кополимера 2-фенилвинил етилера и анхидрида малеинске киселине. II. Израчунавање спектралне криве расподеле коефицијента апсорпције	273
*А. Ш. Толић, М. Н. Совиљ, Б. Н. Ваџаи, Б. Д. Шкрбић и Д. Љ. Петровић: Испитивање екстракционих карактеристика вишеккомпонентног система: селектовани нафтни дестилат — фурфурал	283
*И. Д. Холцлајнер—Анђуновић, В. М. Георгијевић и В. М. Вукановић: Испитивање аксијалне расподеле интензитета зрачења за различите облике катода	293
З. Д. Станковић: Утицај неких катјона на механизам и кинетику електроталоженија и растварања бакра	301
*А. Антић—Јовановић, М. Јерemiћ и С. Ковачевић: Проучавање интеракције Zn (II) и тиоцијанатног јона методом раманске спектрометрије	309
*М. Ђермановић, С. Младеновић, Н. Ристић и М. Стефановић: Сесквитерпенски лактони из биљне врсте <i>Laserpitium alpinum</i> L. (фам. Umbelliferae) (Белешка)	317
*М. Ристић, М. Ђермановић, С. Младеновић, А. Јокић и М. Стефановић: Хемијско испитивање домаће биљне врсте <i>Tanacetum macrophyllum</i> Willd (Compositae) (Белешка)	319
*С. Младеновић, М. Стефановић и М. Ђермановић: Сесквитерпенски лактони из југословенске биљне врсте <i>Telekia speciosa</i> (Scherber) Baumg. (Compositae) (Белешка)	321

* На страном језику

CONTENTS

R. M. Jankov, V. Šoškić and M. Stefanović: Microbiological transformation of steroids. VIII. Fermentation of androstane 2,3-epoxides by <i>Helicostylum piriforme</i> and by <i>Curvularia clavata</i> Jain	241
A. M. El-Naggar, M. R. Zaher and S. A. A. El-Ghaffar: Synthesis of some peptides containing tryptophan, valine and glycine	253
D. I. Raković, S. A. Stepanyan and L. A. Gribov: I. r. study of poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride. I. Solution of the inverse spectroscopic problem for succinic anhydride	261
D. I. Raković, S. A. Stepanyan and L. A. Gribov: I. r. study of poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride. II. Calculation of the spectral distribution curve of absorption coefficients	273
A. Š. Tolić, M. N. Sovtj, G. N. Vatai, B. D. Škrbić and D. Lj. Petrović: Study of extraction characteristics of a multicomponent system: Selected oil distillate — furfural	283
I. D. Holclajtner—Antunović, V. M. Georgijević and V. M. Vukanović: Investigation of the axial radiation intensity distribution for different cathode shapes	293
*Z. D. Stanković: Effect of some cations on the kinetics and mechanism of electrodeposition and dissolution of copper	301
A. Antić—Jovanović, M. Jeremić and S. Kovačević: Raman spectral study of zinc(II)-thiocyanate interaction in aqueous solutions	309
M. Đermanović, S. Mladenović, N. Ristić and M. Stefanović: Sesquiterpene lactones from <i>Laserpitium alpinum</i> L. (Umbelliferae) (Note)	317
N. Ristić, M. Đermanović, S. Mladenović, A. Jokić and M. Stefanović: Chemical investigation of domestic plant species <i>Tanacetum macrophyllum</i> Willd (Compositae) (Note)	319
S. Mladenović, M. Stefanović and M. Đermanović: Sesquiterpene lactones from Yugoslav plant species <i>Telekia speciosa</i> (Schreber) Baumg. (Compositae) (Note)	321

* In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
 Штампла: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

7
Srpsko ...
DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

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

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 7 NO



БЕОГРАД
1982

PHYSICAL SCIENCE

NOV 12 1982

LIBRARY

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитета у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова издавања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 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, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. 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, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК, М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУШИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ, М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

DETERMINATION OF INDUCTIVE AND ANCHIMERICALLY
ASSISTED EFFECTS IN THE ACETOLYSIS OF CYCLOHEXENYL-
METHYL AND 2-CYCLOHEXENYLETHYL BROSYLATES

GORDANA S. NIKOLIĆ, MIRJANA T. SOKOLOV and MILAN D. MUŠKATIROVIĆ

*Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade,
P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 13 May 1982)

In connection with a study of neighbouring double bond participation in cyclohexenylalkyl systems the correlation of titrimetric rate constants (k_t) was applied for the acetolysis of the isomeric cyclohexenylmethyl and 2-cyclohexenylethyl brosylates, with Taft's constants. Kinetic measurements have shown that k_t for 2-cyclohex-2-enylethyl and cyclohex-3-enylmethyl brosylates as well as for the corresponding saturated analogues corresponded to unassisted processes. Rate enhancement due to double bond participation was observed in the acetolysis of 2-cyclohex-1-enylethyl, 2-cyclohex-3-enylethyl and cyclohex-2-enylmethyl brosylates. The rate constant for cyclohex-1-enylmethyl brosylate was higher compared to saturated ester. This rate enhancement was attributed to the conjugative effect of the double bond.

The participation of the neighbouring double bond in the solvolysis of isomeric cyclohexenylmethyl and 2-cyclohexenylethyl esters has been the subject of interest from the theoretical as well as synthetic points of view¹. These investigations were based on reaction product analysis and on the comparison of the rate constants with the constants of saturated analogues. It was concluded that double bond participation accompanied by rate enhancement is observed when the double bond in the cyclic system is separated from the carbon carrying the leaving group by an odd number of carbon atoms^{1a}. Evidently this observation points out the dependence of the participation on the transition state geometry, corresponding to the possibility of the double bond to compensate the electron deficiency on the alpha carbon in the transition state.

In an attempt to obtain quantitative information concerning the dependence of the participation on the double bond position, we applied the correlation of solvolytic rate constants for the compounds being investigated with the rate constants of related model alkyl systems using Taft σ^* constants^{2b}. The constants used in this work are based on the fundamental definition of σ^* in terms of rates of acidic and basic ethyl ester hydrolysis³. This approach assumed two separated and independent pathways (unassisted and assisted) implicit in the mathematical form of the equation $k_t = Fk_\Delta + k_s^4$.

The solvolysis of the cyclohexenylethyl and cyclohexenylmethyl brosylates was studied in acetic acid since most of the data concerning the solvolysis of cyclohexenylalkyl systems reported in the literature apply to the same solvent⁵.

In connection with the study of the acetolysis of cyclohexenylethyl systems the rate constants for cyclohex-1-enyl and cyclohexylethyl brosylates were determined. The results for 2 and 3 isomers have already been reported and they are included in Table I together with our experiments.

TABLE I. Rate constants of acetolysis of cyclohexenylethyl brosylates at 75°C.

Compound	$k_t (s^{-1})$
2-Cyclohexylethyl brosylate ^{a,b}	$(2.77 \pm 0.1) \times 10^{-6}$
2-Cyclohex-1-enylethyl brosylate	$(1.72 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
2-Cyclohex-2-enylethyl brosylate ^c	2.02×10^{-6}
2-Cyclohex-3-enylethyl brosylate ^d	7.40×10^{-6}

a) Ref. 1a $k_t = 3.50 \times 10^{-6} s^{-1}$, b) Ref. 1c $k_t = 2.00 \times 10^{-6} s^{-1}$, c) Ref. 1a d) Ref. 1c

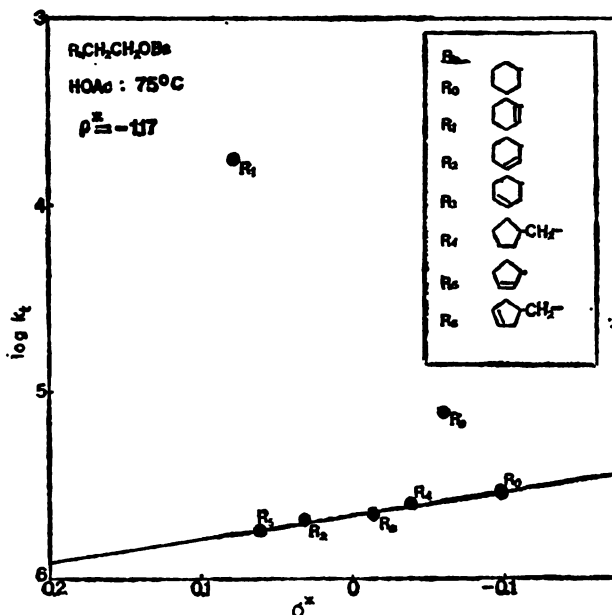


Fig. 1. Rates of acetolysis of 2-cyclohexenylethyl brosylates at 75° versus the σ^* constants ($r = 0.9983$, $s = 0.0048$)

The slower rate of the acetolysis of the isomer with the double bond in position 2 compared to the saturated analogue, conforms well with the electronegative characteristics of sp^2 carbon atoms, at the same time indicating the absence of the double bond interaction. This was proved by the correlation of the titrimetric rate constants of these two compounds with the corresponding Taft σ^* constants³ which appeared to be linear (Fig. 1).

Since the inductive effects of the double bond can only be unfavourable for the acetolysis, the rate enhancement which was observed (compared to the saturated analogue) for the isomers with the double bond in positions 1 and 3, evidently demonstrates π electron interaction. The hydrolysis of 2-cyclohex-1-enylethyl brosylate yields two rearranged alcohols: 65% spiro(2.5)ocatol-(4), 33% bicyclo(4.2.0)octanol-(1) and 2% 2-cyclohex-1-enyl ethanol^{1d} (Fig. 2).

From the acetolysis of 2-cyclohex-3-enylethyl brosylate and treatment of the product with lithium aluminium hydride, an alcohol mixture was obtained whose analysis showed 20% 2-cyclohex-3-enylethanol and 80% of a 54 : 46 mixture of bicyclo(2.2.2)-octanol and *trans*-(axial)-bicyclo(3.2.1)octanol, respectively^{1c} (Fig. 3).

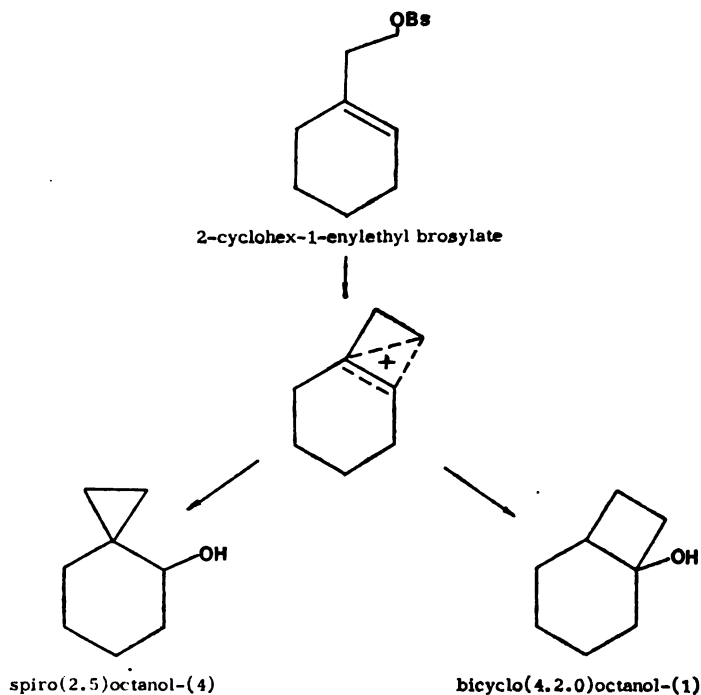


Figure 2.

This shows that these two esters solvolyse predominantly by anchimerically assisted ionization.

The additional evidence that double bond participation must be a major factor for the rate enhancement was also obtained by the correlation of k_t with Taft σ^* constants (Fig. 1). This correlation supports the assumption that the acetolysis of these two compounds can be adequately interpreted assuming two independent processes: double bond assisted (Fk_Δ) and solvent assisted (k_s)⁴. The k_s line was defined by the acetolysis rate data reported in the literature for 3-cyclopentylpropyl^{11,3}, 2-cyclopent-2-enylethyl^{11,3} and 3-cyclopent-3-enylpropyl^{3,6} which are known to undergo acetolysis by a solvent assisted pathway.

The dissection of the overall rates (k_t) into Fk_Δ and k_s , according to the applied procedure, is presented in Table II. In the last column are given product data analysis reported in the literature for the compounds being investigated, which show satisfactory correlation with our results.

Our study of the acetolysis of cyclohexenylmethyl brosylates besides the saturated analogue included two unsaturated isomers with the double bonds in positions 2 and 3. The rate constant for isomer 1 was calculated from the nosylate

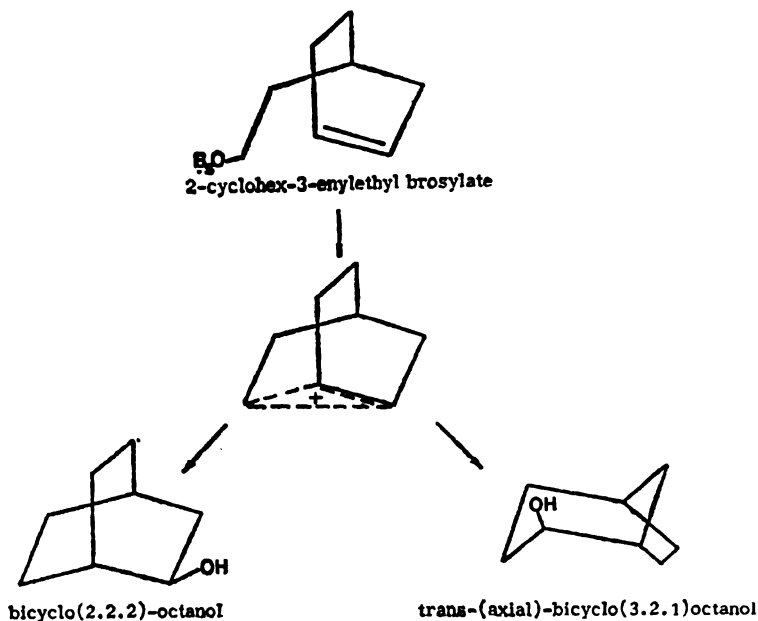


Figure 3.

TABLE II. Dissection of the titrimetric rate constants (k_t) into the assisted (Fk_Δ) and unassisted (k_i) components.

Compound	k_s (s ⁻¹)	Fk_Δ (s ⁻¹)	k_t/k_s	$(Fk_\Delta/k_i) \times 100$	Observed by reaction product an.
2-Cyclohex-1-enylethyl brosylate	1.82×10^{-6}	1.70×10^{-4}	95	99	98 ^a
2-Cyclohex-3-enylethyl brosylate	2.24×10^{-6}	6.20×10^{-6}	3.3	70	80 ^b

a) Ref. 1d b) Ref. 1c

($k_{\text{unsat RONs}} = 1.47 \times 10^{-5}$) using $k_{\text{RONs}}/k_{\text{ROBs}} = 2.9$. This coefficient was calculated as the ratio of rate constants of saturated brosylate and nosylate ($k_{\text{sat RONs}} = 5.4 \times 10^{-6}$). The results are given in Table III.

The decrease of the rate constant for the 3-en isomer compared to the saturated analogue can be attributed to the inductive effect of sp^2 carbon atoms ($k_{\text{sat}}/k_{\text{unsat}} = 2.8$).

TABLE III. Rate constants of acetolysis of cyclohexenylmethyl brosylates at 75°C.

Compound	k_t (s ⁻¹)
Cyclohexylmethyl brosylate	$(1.86 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
Cyclohex-3-enylmethyl brosylate	$(6.60 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
Cyclohex-2-enylmethyl brosylate	$(1.22 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
Cyclohex-1-enylmethyl brosylate	$(5.07 \pm 0.1) \times 10^{-6}$

The literature data on the acetolysis of primary alkyl brosylates^{7,8} (extrapolated at 75°C) defined a straight line when plotted against the appropriate σ^* values⁹ (Fig. 4). The point for the 3-en isomer fits on the correlation line, suggesting the absence of participation. The same conclusion was achieved in the work of Wilcox and Chibber^{1b} who investigated the solvolysis of cyclohex-3-enylmethyl tosylate in different solvents.

The rate enhancement which was observed for the 2-en isomer ($k_{\text{unsat}}/k_{\text{sat}} = 65$) evidently suggests π electron interaction. The correlation of k_t with Taft's σ^* constants has shown that this isomer solvolyses almost entirely through an anchimerically assisted route: $Fk_{\Delta} \times 100/k_t = 99.8$ ($k_s = 1.73 \times 10^{-7}$; $Fk_{\Delta} = 1.218 \times 10^{-4}$).

The rate constant for cyclohex-1-enylmethyl brosylate was higher compared to the saturated ester. Consequently, the point for this compound deviates from the correlation line by an amount which corresponds to a rate factor of about 2.7. The deviation from the correlation line for this compound could be attributed to the conjugative effect.

The negative ρ^* values for the acetolysis of cyclohexenylmethyl ($\rho^* = -3.33$) and cyclohexenylethyl brosylates ($\rho^* = -1.17$) indicate in both cases the transition state with the electron-deficient α carbon atom. The ratio of these two constants (2.84), demonstrating the attenuating effect of the methylene group, agrees well with the values obtained in other systems reported in the literature¹⁰.

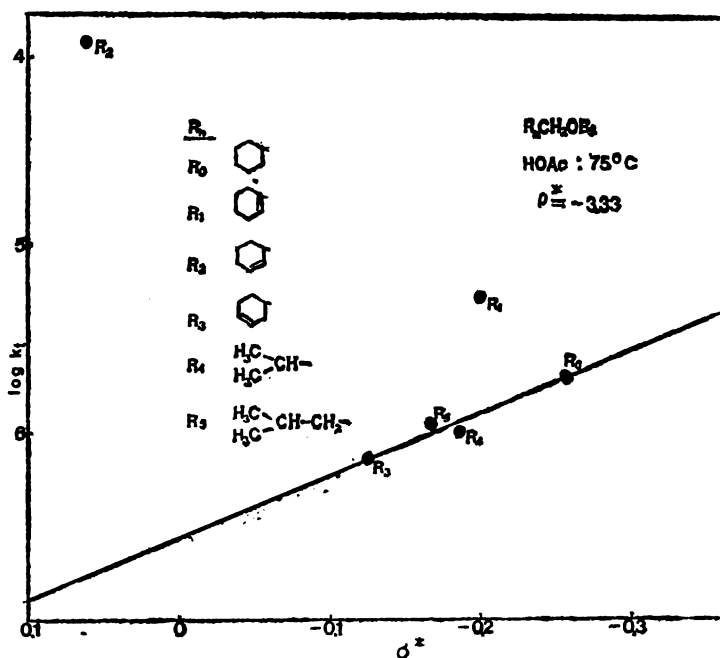


Fig. 4. Rates of acetolysis of cyclohexenylmethyl and primary alkyl brosylates at 75° versus the σ^* constants ($r = 0.9772$, $s = 0.046$).

EXPERIMENTAL

2-Cyclohexylethyl alcohol. Commercially available (Fluka), [lit.,^{1a} bp 100–102° (9 mm)].

2-Cyclohex-1-enylethyl alcohol. Cyclohex-1-enyllithium was prepared by the method of Braude and Coles¹¹ from 29 g of 1-chlorocyclohex-1-ene¹¹ and 2.5 g of lithium. Ethylene oxide was added dropwise over a one hour period to an ethereal solution of the lithium reagent. After it warmed to room temperature, the mixture was hydrolysed with a saturated aqueous solution of ammonium chloride. After work up in the usual way, the product was distilled, giving 5 g (16%) of an alcohol boiling at 100–104° (13 mm), n_D^{20} 1.4886 [lit.,^{1a} bp 74–75° (2 mm), n_D^{20} 1.4878].

Cyclohexylmethyl alcohol. Commercially available (Fluka), [lit.,^{1a} bp 82–83° (16 mm), n_D^{20} 1.4621].

Cyclohex-1-enylmethyl alcohol. The alcohol was prepared in 60% yield by lithium aluminium hydride reduction of cyclohex-1-enecarboxylic acid¹⁴ bp 137° (15 mm), n_D^{25} 1.4978 [lit.,¹⁵ bp 134–135° (11 mm), n_D^{20} 1.4875], according to the usual procedure¹⁶ bp 70° (10 mm), n_D^{20} 1.4931, [lit.,¹⁷ bp 98–99° (27 mm), n_D^{25} 1.4905].

Cyclohex-2-enylmethyl alcohol. This alcohol was prepared in 68% yield by condensation of cyclohexene with formaldehyde¹⁸, bp 87–88° (13 mm), n_D^{25} 1.4812 [lit.,¹⁸ bp 85–90° (10–25 mm), n_D^{25} 1.4782–1.4840; bp 184–187° (atm), n_D^{25} 1.4825].

Cyclohex-3-enylmethyl alcohol. The alcohol was prepared in 75% yield by the procedure described for cyclohex-1-enylmethyl alcohol, bp 94–95° (13 mm), n_D^{20} 1.4853 [lit.,¹⁹ bp 102° (19 mm), n_D^{25} 1.4828].

Sulphonate esters.

Bromobenzenesulphonates — The *p*-bromobenzenesulphonate esters were prepared by the method of Youssef and Sharaf for the 2-cyclohex-1-enylethyl brosylate^{1a}.

Nitrobenzenesulphonates — The *p*-nitrobenzenesulphonate esters were prepared by the method of Lee and Wong for the cyclopentenylethyl nosylate¹¹.

The yields and other data for the bromobenzenesulphonate and nitrobenzenesulphonate esters are presented in Tables IV and V.

TABLE IV. Summary of physical data.

Ester	Yield (%)	Obs	Mp°C		IR (cm ⁻¹)
				Lit	
2-Cyclohexylethyl brosylate	75	36	37 ^a		2950 (CH ₂), 1645 (C=C), 1580 and 1460 (arom. H), 1393 and 1190 (OSO ₂).
2-Cyclohex-1-enylethyl brosylate	70	46			2930 (CH ₂), 1650 (C=C), 1575 and 1460 (arom. H), 1395 and 1190 (OSO ₂).
Cyclohexylmethyl brosylate	73	41	42–43 ^b		2960 (CH ₂), 1640 (C=C), 1580 and 1460 (arom. H), 1390 and 1190 (OSO ₂).
Cyclohex-2-enylmethyl brosylate	76	oil			2920 (CH ₂), 1600 (C=C), 1575 and 1460 (arom. H), 1400 and 1200 (OSO ₂).
Cyclohex-3-enylmethyl brosylate	72	32–33	234–35 ^c		2930 (CH ₂), 1630 (C=C), 1580 and 1460 (arom. H), 1395 and 1190 (OSO ₂).
Cyclohexylmethyl nosylate	80	90–91			2920 (CH ₂), 1610 (C=C), 1580 and 1460 (arom. H), 1380 and 1185 (OSO ₂), 850 (C–N).
Cyclohex-1-enylmethyl nosylate	45	oil			2930 (CH ₂), 1615 (C=C), 1575 and 1470 (arom. H), 1390 and 1190 (OSO ₂), 850 (C–N).

a) Ref 1c, b) Ref 8, c) Ref 20.

TABLE V. Summary of analytical data.

Ester	% C		% H		Purity ^a (%)
	Calcd	Found	Calcd	Found	
2-Cyclohexylethyl brosylate	48.42	48.21	5.47	5.23	96
2-Cyclohex-1-enylethyl brosylate	48.68	48.23	4.29	4.38	99
Cyclohexylmethyl brosylate	46.84	47.00	5.10	5.01	97
Cyclohex-2-enylmethyl brosylate	47.14	47.12	4.53	4.68	95
Cyclohex-3-enylmethyl brosylate	47.14	46.98	4.53	4.32	95
Cyclohexylmethyl nosylate	52.17	52.05	5.68	5.52	96
Cyclohex-1-enylmethyl nosylate	52.52	52.40	4.37	4.55	98

a) Estimated from the infinity titer.

Kinetic measurements. The solvolysis was conducted in glacial acetic acid containing sufficient sodium acetate to neutralize the *p*-bromobenzenesulphonic acid which is liberated during the reaction. The unreacted sodium acetate was titrated with perchloric acid at appropriate time intervals.

The reagents used were standardized as described by Walborsky, Baum and Youssef²¹. Titrations were carried out with 5 ml micro-burets, using bromophenol blue indicator (1% solution in glacial acetic acid) and the end-point was approached from the acid side. The compound to be solvolysed was weighed into a volumetric flask and made up to volume with the sodium acetate solutions (0.03–0.04 mol/dm³). The amount of material used was calculated so that the solution would still contain sodium acetate at the end of the reaction.

The ampoule technique was employed throughout the rate measurements²¹.

The infinite titres for three separately prepared solutions with the same amount of ester for each case agreed to less than 1%.

In all cases the acetolysis proceeded to ca. 70% completion and the values of *k* were calculated from the expression $k = 2.303/t \times \log(a-x)$, (by the method of least squares with at least 10 data points in each experiment) where *a* being the initial concentration of esters in moles/liter, *t* the elapsed time and *x* the concentration of consumed base.

*

The authors acknowledge the financial support of the Association of Science of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ ИНДУКТИВНИХ И АНХИМЕРНО АСИСТИРАНИХ ЕФЕКТА У АЦЕТОЛИЗИ ЦИКЛОХЕКСЕНИЛМЕТИЛ И 2-ЦИКЛОХЕКСЕНИЛЕТИЛ БРОЗИЛАТА

ГОРДАНА С. НИКОЛИЋ, МИРЈАНА Т. СОКОЛОВ И МИЛАН Д. МУШКАТКРОВИЋ

Катедра за органску хемију, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, 11000 Београд

У оквиру проучавања партиципације двоструке везе као суседне групе у реакцијама солволизе, корелисане су титриметријски одређене константе брзине ацетоллизе (*k_t*) изомерних циклохексенилметил и 2-циклохексенилетил брозилата са Тафтовим σ^* константама. Кинетичка мерења су показала да *k_t* за 2-циклохекс-2-енилетил и циклохекс-3-енилметил брозилата као и за одговарајући zasiћени аналог одговора неасистираном процесу. Повећање брзине услед партиципације двоструке везе уочено је код ацетоллизе 2-циклохекс-1-енилетил, 2-циклохекс-3-енилетил и циклохекс-2-енилметил брозилата. Константа брзине ацетоллизе циклохекс-1-енилметил брозилата била је већа од константе zasiћеног аналога. Ово повећање је приписано ефекту конјугације двоструке везе.

(Примљено 13. маја 1982)

REFERENCES

1. (a) A. A. Yousef, S. M. Sharaf, *J. Org. Chem.* **33**, 2581 (1968)
(b) C. F. Wilcox, S. S. Chibber, *Ibid.* **27**, 2210 (1962)
(c) S. Winstein, P. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4485 (1961)
(d) M. Hanack, H. Schneider-Bernlohr, H. J. Schneider, R. Huttinger, G. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 48 (1968)
(e) P. D. Bartlett, S. Banc, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2591 (1961)
(f) P. D. Bartlett, S. Banc, R. J. Crawford, G. H. Schmid, *Ibid.* **87**, 1288 (1965)
(g) W. D. Cloddon, G. T. Kwiatkowski, *Ibid.* **88**, 1887 (1964)
(h) M. Hanack, H. J. Schneider, *Tetrahedron* **20**, 1863 (1964)
(i) W. D. Closson, G. T. Kwiatkowski, *Ibid.* **21**, 2779 (1965)
(j) C. C. Lee, E. W. Wong, *Ibid.*, **21**, 539–45 (1965)
2. (a) C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4291 (1969)
(b) C. J. Lancelot, J. J. Harper, P. von R. Schleyer, *Ibid.* **91**, 4294 (1969)
(c) C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *Ibid.* **91**, 4286 (1969)
(d) H. C. Brown, C. J. Kim, *Ibid.* **94**, 5765 (1971)
(e) C. J. Kim, H. C. Brown, *Ibid.* **93**, 5051 (1972)
(f) D. S. Noyce, R. L. Castenson, *Ibid.* **95**, 1247 (1973)
3. G. Nikolić, M. Sokolov, M. Muškatirović, *J. Chem. Soc., Perkin II* **23** (1979)
4. (a) A. Diaz, I. Lazdins, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6546 (1968)
(b) E. F. Jenny, S. Winstein, *Helv. Chim. Acta.* **41**, 807 (1958)
(c) J. F. Coke, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1154, 4284 (1969)
5. (a) E. Grunwald, S. Winstein, *Ibid.* **70**, 846 (1948)
(b) S. Winstein, E. Grunwald, H. W. Jones, *Ibid.* **73**, 2700 (1951)
(c) T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *Ibid.* **98**, 7658 (1976)
(d) F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *Ibid.* **98**, 7667 (1976)
(e) F. L. Schadt, C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *Ibid.* **100**, 228 (1978)
6. P. D. Bartlett, G. D. Sargent, *Ibid.* **87**, 1300 (1965)
7. H. Felkin, G. Le Ny, *Bull. Soc. Chim. France* **77**, 1173 (1957)
8. Y. E. Rhodes, T. Takino, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4469 (1968)
9. G. Davies, D. P. Evans, *J. Chem. Soc.* **339** (1940)
10. C. D. Johnson, ed., „*The Hammett Equation*”, Cambridge at the University Press, 1973, p. 8.
11. E. A. Braude, J. A. Coles, *J. Chem. Soc.* **2014** (1950)
12. R. A. Benkeser, C. Arnold, R. F. Lambert, O. H. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6042 (1955)
13. N. Zelinski *Ber.* **41**, 2628 (1908)
14. O. H. Wheeler, J. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 63 (1956)
15. Van R. Coillie, *Bull. Soc. Chim. Belges* **42**, 419 (1933)
16. „*Organikum—Organisch - chemisches Grundpraktikum*” von einem Autoren-kolektiv, Berlin 1967, p. 478
17. A. S. Dreiding, J. A. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 939 (1953)
18. A. T. Blomquist, J. Verdol, C. L. Adami, J. Wolinsky, D. D. Phillips, *Ibid.* **79**, 4978 (1957)
19. C. F. Wilcox, S. S. Chibber, *J. Org. Chem.* **27**, 2336 (1962)
20. G. Le Ny, *Compt. Rend.* **251**, 1526 (1960)
21. H. M. Walborsky, M. E. Baum, A. A. Youssef, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 988 (1961).

INFLUENCE OF THE PHYSICAL STATE ON THE ULTRAVIOLET DEGRADATION OF POLY(VINYL ALCOHOL)

VESNA REK and MLADEN BRAVAR

*Institute of Organic Chemical Technology, Faculty of Technology, University of Zagreb,
YU-41000 Zagreb, Yugoslavia*

(Received 16 January 1982; revised 15 April 1982)

The course of photodegradation, photocrosslinking and photooxidation reactions of poly(vinyl alcohol), PVA, was studied both in solutions and in the form of solid film. The influence of the irradiation dose as well as the molecular mass and degree of hydrolysis of PVA was established. Changes produced by irradiation were followed by determining the viscosity changes and by spectrophotometric measurements. It was found that the intensities of photodegradation, photocrosslinking and photooxidation depend on the physical state of PVA. Dissolved PVA undergoes crosslinking reactions and the formation of polymeric gels is readily observed if a sufficient irradiation dose has been applied. The PVA samples of high molecular mass as well as those of low degrees of hydrolysis are highly susceptible to gel formation. The oxidation of PVA is not observed until the gel is formed. Under a sufficient irradiation dose the films are oxidized to such an extent that carbonyl groups and double bonds appear in the polymeric chains. The degradation of PVA is more pronounced on high molecular mass samples as well as on samples with lower degrees of hydrolysis.

Photochemical processes in poly(vinyl alcohol), PVA, include the abstraction of the α -hydrogen atom^{1,2}, by the formation of a free radical. When two macro-radicals are close to each other, crosslinking may occur. In the presence of oxygen the formation and subsequent decomposition of hydroperoxide may take place²⁻⁵. The decomposition of hydroperoxide leads to the formation of oxidized structures which are presented in Scheme 1.

In the present paper the course of photodegradation, photocrosslinking and photooxidation reactions of PVA in solutions and in the form of solid films was studied. The influence of the irradiation dose as well as the molecular mass and the degree of hydrolysis of PVA was established.

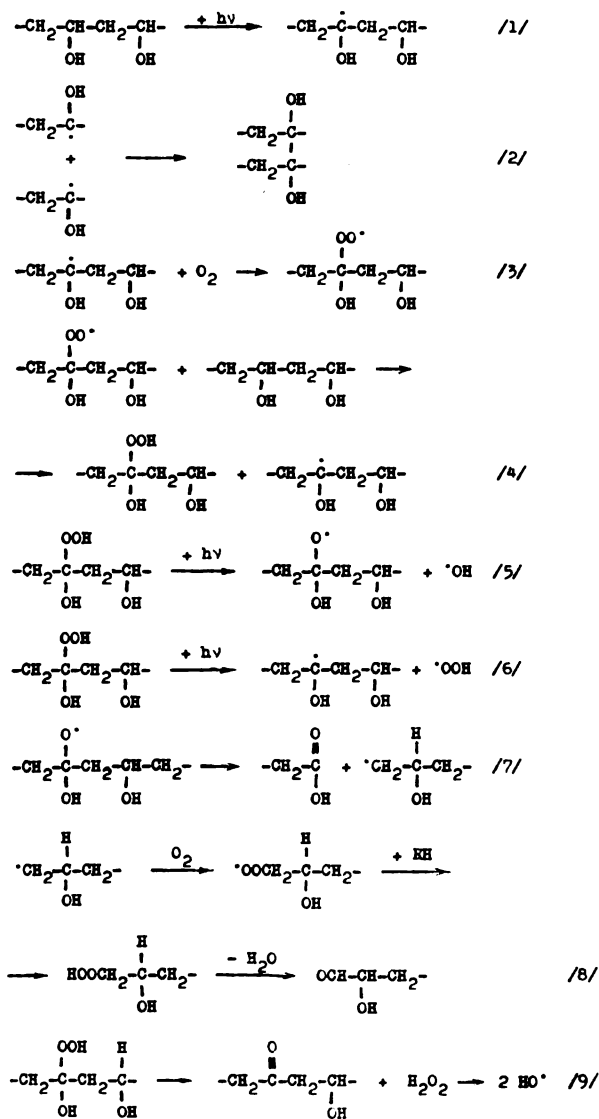
EXPERIMENTAL

The investigations were performed on PVA samples Mowiol (trade name of PVA produced by Hoechst AG, Frankfurt, Germany) on films of solid polymer and in 10% w/v water solutions. The physical and chemical characteristics of PVA samples are given in Table I.

The films (2.0×10^{-5} m thickness) were obtained from aqueous solution by the use of a thin layer spreading apparatus Desaga. The films were dried for ten hours at 25°C. After taking them off from the glass plates, they were finally dried in vacuo at 60°.

TABLE I. Physical and chemical characteristics of PVA samples

PVA sample	Viscosity DIN/53015 m Pa s	Degree of hydrolysis mol %	Ester number mg KOH/g
MOWIOL 4-98	4.10	98.5	20.1
MOWIOL 10-98	10.15	98.6	20.1
MOWIOL 4-88	4.00	88.1	140.2
MOWIOL 18-88	18.20	88.0	140.0



Scheme 1. Photooxidation of poly(vinyl alcohol)

The irradiation of the PVA films and solutions was performed using a Hanau high pressure quartz mercury vapour lamp of 150 Watt, at 25°.

Ultraviolet spectra were recorded on a Unicam SP 800 spectrophotometer with a 0.1% w/v aqueous solution.

Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer M-257 spectrophotometer from polymer film, 2.0×10^{-5} m thickness.

Nuclear magnetic resonance spectra were recorded on a Varian A 60. Polymer concentrations were 20% w/v in D₂O; DSS as a standard.

The limiting viscosity number (LVN) of aqueous solutions was measured at 25° using an Ubbelohde suspended bulb level viscometer with capillary No. 1.

The rheological measurements were performed on a rotational viscometer Rheotest, Rv. Polymer concentrations were 10% w/v in water.

RESULTS AND DISCUSSION

In UV spectra of the unexposed film (Fig. 1) two absorption bands are visible: at 235 nm and 275 nm which are attributed to the existence of carbonyl groups associated with the ethylenic unsaturation of the $-\text{CO}-(\text{C}=\text{C})-$ and $-\text{CO}-(\text{C}=\text{C})_2-$ types respectively⁶.

The irradiated solutions of PVA showed an increase of LVN, $[\eta]$, and finally the formation of polymeric gels if a sufficient irradiation dose was applied (Fig. 2).

The great mobility of primary PVA radicals in solution enhances the crosslinking reactions⁷. The PVA samples of high molecular mass as well as those of low degree of hydrolysis are highly susceptible to gel formation. This is due to additional reactions of the acetate groups⁸ and the greater tendency of long chain macromolecules for gel formation. The results obtained by rheological measurements confirmed the increase of viscosity of irradiated PVA solutions. The curves of irradiated solutions are shifted towards the region of higher viscosity (Fig. 3).

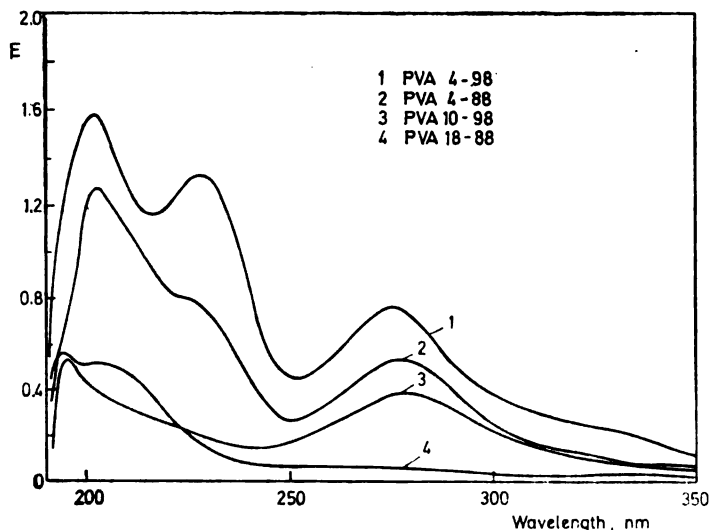


Fig. 1. Ultraviolet spectra of aqueous PVA solutions; 0.1% w/v, path length 1 cm

There are no noticeable changes in IR and NMR spectra of irradiated solutions, meaning that the oxidation of PVA did not occur. In concentrated PVA solutions the influence of oxygen is decreased due to the greater possibility of intermolecular crosslinking reactions. This leads to the elimination of the free radicals and excludes the formation of hydroperoxide.

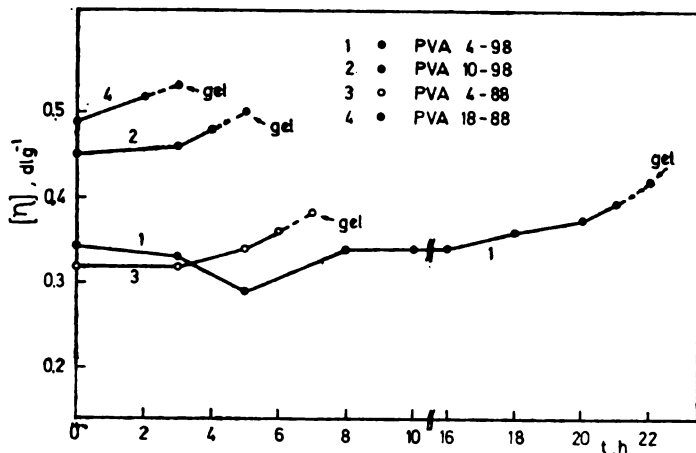


Fig. 2. Change of LVN, $[\eta]$, of PVA solutions vs. UV exposure

The irradiated films showed a decrease of the LVN, $[\eta]$ (Fig. 4). The degradation occurred immediately after the beginning of irradiation, being more pronounced on high molecular mass samples as well as on samples with lower degrees of hydrolysis.

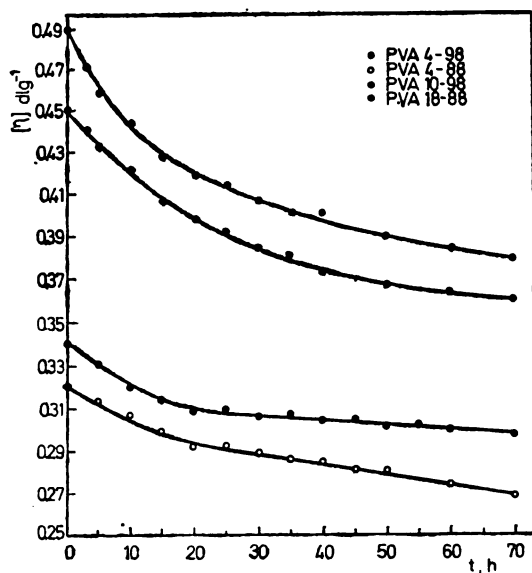
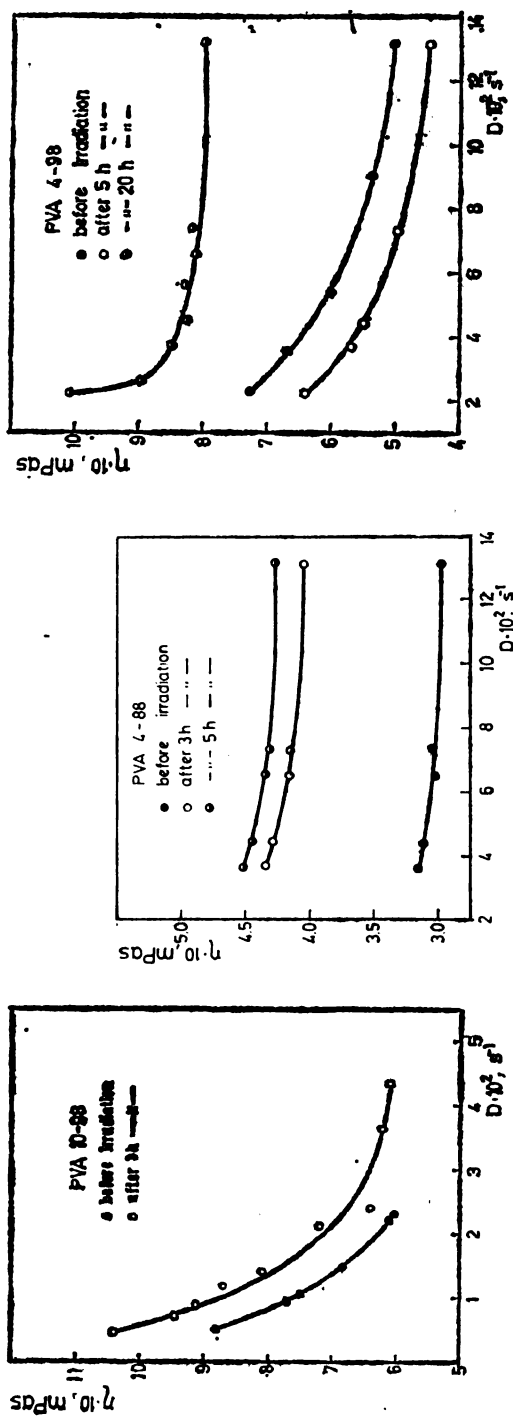


Fig. 4. Change of LVN, $[\eta]$, of PVA films vs. UV exposure time

Fig. 3. Rheograms η , D of PVA

IR spectra of irradiated films show the increase of intensity of already existing carbonyl bands at 1720 cm^{-1} .

Figure 5 shows the dependence of IR absorbance at 1720 cm^{-1} of PVA films on exposure time. The absorbance increases with increasing exposure time.

The appearance of some new infrared bands at 1660 cm^{-1} and 975 cm^{-1} was also noticed. They are due to the formation of the isolated double bond in the polymeric chains⁹. In NMR spectra the appearance of two new signals was noticed (Fig. 6): in the region from 3.3 ppm to 3.60 ppm, due to methylenic protons of the $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ type, and in the region from 4.88 ppm to 5.03 ppm, which is to be attributed to the olefinic protons^{9,10}.

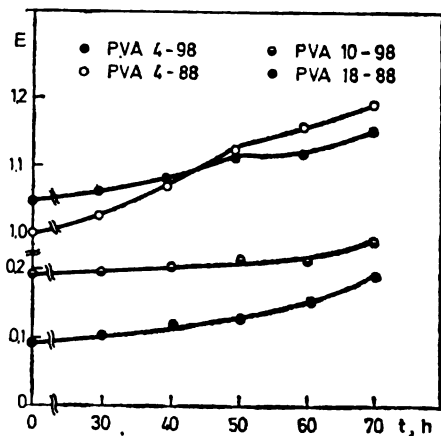


Fig. 5. Dependence of IR absorbance at 1720 cm^{-1} of films PVA vs. UV exposure time; $2.0 \times 10^{-5}\text{ m}$ thickness

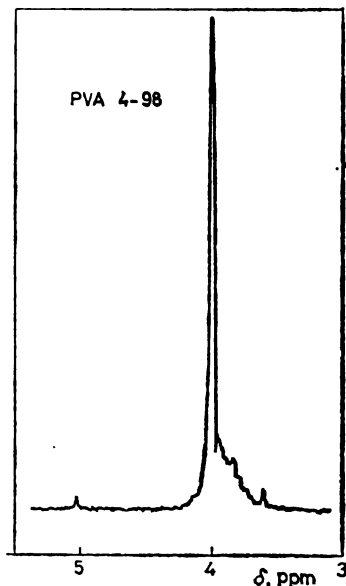


Fig. 6. NMR spectrum of PVA 4-98 after UV exposure, 70 h; 20% w/v in D_2O

The data obtained by IR and NMR measurements indicated that oxidized groups are formed.

The data obtained by quantitative determinations of the carbonyl groups confirm the changes mentioned above and show that photooxidation took place.

The appearance of isolated double bonds, as revealed by IR and NMR spectra, is to be attributed to the process of its formation by the migration of free radicals along the PVA backbone¹¹. It may be also formed by irradiation of the polyene structures present in the PVA¹².

The comparison of the IR spectra of the irradiated polymer with its viscosity-change data showed that, at the beginning, the chain-scission reactions prevail, however only those which do not lead to the formation of oxidized polymer. It is therefore presumed that the Norrish II reactions¹³ occur and also chain-scission reactions on weak linkages, which explain the shape of curves representing the LVN decrease^{3,13} (Fig. 5). Further decrease of $[\eta]$ is explicable by the reaction

in formula (7) representing the cleavage of the alkoxy radical-containing PVA structure. The slight decrease of $[\eta]$ at prolonged irradiation, accompanied by the simultaneous increase of oxidized structures is possible, due to the process of oxidation of PVA without significant chain-scission reactions.

The role of acetate groups in partially hydrolysed samples is clearly visible in the viscosity drop. The macromolecules having a high content of acetate groups will have greater opportunity for intramolecular reactions of hydrogen abstraction, leading to their cleavage⁸.

IZVOD

UTJECAJ FIZIKALNOG STANJA NA ULTRAVIOLETNU DEGRADACIJU POLI(VINILALKOHOLA)

VESNA REK i MLADEN BRAVAR

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 41000 Zagreb

Izvršeno je istraživanje toka reakcija fotodegradacije, fotoumrežavanja i fotooksidacije na otopinama poli(vinilalkohola), PVA, i na krutom polimeru u obliku filma. Ispitan je utjecaj doze zračenja, molekulske mase i stupnja hidrolize PVA na prisutne reakcije. Promjene u strukturi polimera slijedene su spektrofotometrijskim tehnikama i određivanjem promjena viskoziteta. Utvrđeno je da intenzitet fotodegradacije, fotoumrežavanja i fotooksidacije ovisi o fizikalnom stanju PVA. U otopinama PVA dolazi do umrežavanja i stvaranja gela kod odgovarajuće doze zračenja. Kod uzoraka PVA veće molekulske mase i nižeg stupnja hidrolize, umrežavanje i postizanje gela je brže. Proces fotooksidacije PVA u otopinama pod primijenjenim uslovima se ne vrši. Zračenje krutih uzoraka PVA u obliku filma vodi do degradacije polimera. Degradacija je veća kod uzoraka PVA veće molekulske mase i nižeg stupnja hidrolize. Uz degradaciju dokazana je i fotooksidacija. Stvaraju se karbonilne skupine a nakon dužeg vremenc zračenja pojavljuje se dvostruka veza u lancu polimera.

(Primljeno 16. januara 1982; revidirano 15. aprila 1982)

REFERENCES

1. J. G. Calvert and N. Y. Pitts Jr., „Photochemistry”, Russian translation, Mir, Moscow 1968, p. 20
2. N. Grassie, N. A. Weir, *J. Appl. Polymer Sci.* **9**, 975 (1965)
3. B. Ranby and J. F. Rabek, „Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers”, John Wiley and Sons, London 1975, p. 7
4. L. Dulog, R. Kern, W. Kern, *Makromol. Chem.* **120**, 123 (1968)
5. T. V. Kreitzer, N. I. Duvakina, *Vysokomolekul. Soedin. A*, **9**, 1174 (1967)
6. H. C. Haas, H. Husek, L. Taylor, *J. Polymer Sci.* **28**, 426 (1958)
7. J. F. Rabek, R. Ranby, *Ibid.* **A 1**, **12**, 273 (1974)
8. G. Geuskens, M. Borsu, C. David, *Eur. Polymer J.* **8**, 1347 (1972)
9. J. R. Dyer, „Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds”, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965, p. 33
10. H. Günther, „NMR Spektroskopie”, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973, p. 29
11. A. Charlesby, C. S. Grace, F. B. Gilkinson, *Proc. Roy. Soc. A* **282**, 207 (1961)
12. M. A. Golub, C. L. Stephens, *J. Polymer Sci. C* **17**, 765 (1967)
13. L. Reich and S. Stivala, „Elements of Polymer Degradation”, McGraw-Hill Book Company New York 1971, p. 32.

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF 1,5-DIPHENYL-3-(4-HYDROXY-COUMARINYL)- Δ^2 -PYRAZOLINE¹

IBRO TABAKOVIĆ and ZDRAVKO GRUJIĆ

*Faculty of Technology, The Djuro Pucar Stari University,
YU-78000 Banja Luka, Yugoslavia*

(Received 16 March 1982)

Anodic oxidation of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, MH_2 , in acetonitrile — 0.1 mol/dm³ tetraethylammonium perchlorate solution at a platinum electrode has been studied. Controlled potential electrolysis in the presence of the pyridine resulted in the isolation of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)-pyrazole, M, (95%) and oxidation in neutral media without presence of pyridine gave dimeric product 4,4'-bis[3-(4-hydroxycoumarinyl)-5-phenylpyrazolyl-(1)]-biphenyl, D, (90%). The oxidative mechanism which results in these two products is discussed.

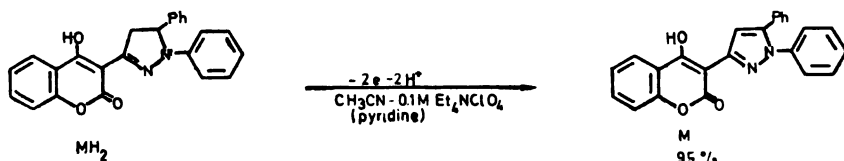
The pyrazoline derivatives have attracted a considerable attention because of their use as fluorescent whitening agents for wool and synthetic fibres²⁻⁴ and their photochemical properties⁵⁻⁷. The 1,3-di(*p*-methoxyphenyl)-5-(*p*-hydroxyphenyl)- Δ^2 -pyrazoline has been used for the surface modification of the electrode properties⁸. Various studies are reported which describe oxidation of pyrazoline derivatives using various homogeneous oxidants⁹⁻¹⁴, which led to the pyrazoles by dehydrogenation of pyrazolines. Electrochemical oxidation of pyrazoline derivatives, studied in aqueous^{15,16}, and nonaqueous media¹⁷⁻²³ led to the different products depending on the structure of starting pyrazoline and solution conditions.

The electrochemical behaviour of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, having two typical rings for a fluorescent whitening agent, e. g. pyrazoline and coumarin, is described in this paper.

RESULTS AND DISCUSSION

Oxidation in basic media

Anodic oxidation of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline (MH_2) was typically performed in acetonitrile solution containing tetraethylammonium perchlorate (0.1 mol/dm³) with the pyridine added as a base using a divided cell. Coulometry at +1.0 V vs. SCE, corresponding to the potential of the first plateau of the current-potential curve, shows that the overall electrode reaction was two—electron oxidation. The reaction proceeded smoothly at a Pt-anode without inhibition of the electrode and resulting 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)-pyrazole, M, was isolated in high yield and purity according to Scheme 1.



Scheme 1

The cyclic voltammograms of MH_2 and M , obtained in the presence of pyridine, are shown in Fig. 1. The cyclic voltammogram of MH_2 shows the presence of two peaks at +0.72 V and +1.23 V vs. SCE, respectively. The first peak corresponds to the oxidation of the parent molecule and the second corresponds presumably to the oxidation of the product M formed, as can be seen by comparison with the voltammogram of the authentic sample of M . No evidence of reversibility was seen for sweep rates from 0.02 to 80 V s^{-1} . The variation of E_p , with $\log v$ is 30 mV per decade and there is no variation of the peak potential with the concentration of MH_2 , which point to the occurrence of a fast first order chemical reaction following the electron transfer²⁴. The limiting currents of the first wave, obtained with RDE voltammetry, have a linear dependence on the square root of the rotation rates, indicating that the overall process is diffusion controlled. The diffusion coefficient of MH_2 was calculated to be $D = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, by

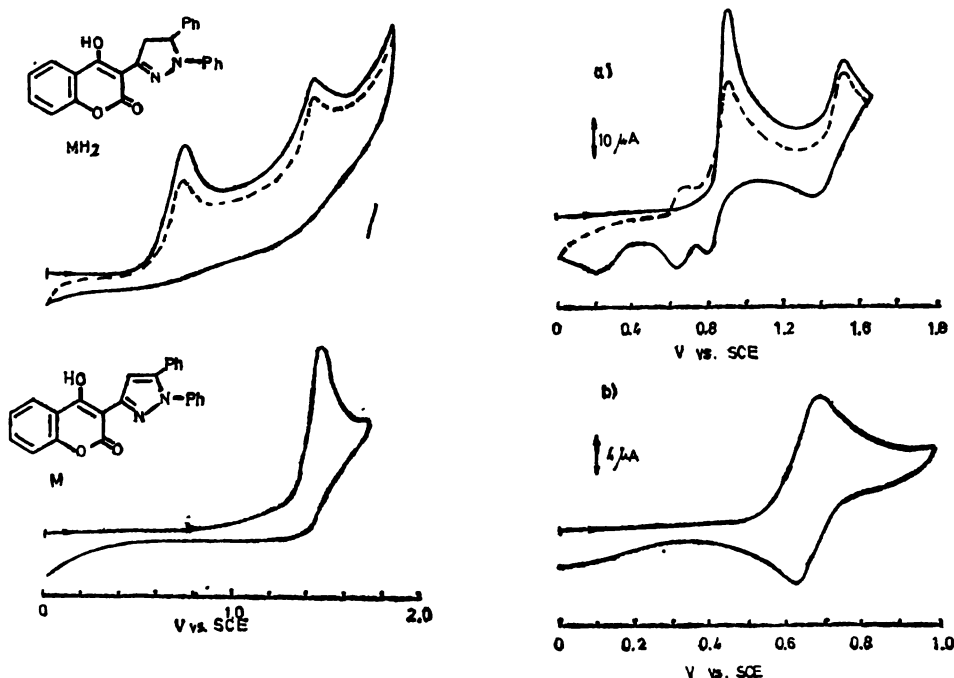


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 10^{-3} mol/dm^3 solution of MH_2 and M in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Et}_4\text{NClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ with pyridine added ($C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), Pt-electrode ($2r = 3 \text{ mm}$), $v = 0.15 \text{ V s}^{-1}$

Fig. 2. Cyclic voltammograms of 10^{-3} mol/dm^3 solution in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Et}_4\text{-NClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ at Pt-electrode ($2r = 3 \text{ mm}$), $v = 0.15 \text{ V s}^{-1}$, a) 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, b) 1-anisyl-5-phenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline

incorporating the values of various parameters in the Levich equation, assuming $n=2$. The current function, $i_L/w^{1/2}C$ of MH_2 , obtained in the presence of pyridine, was constant with rotation rates in the range from 100 to 3000 rpm, and showed two-electron behaviour by comparison of the values of the current function with that obtained for 1-anisyl-5-phenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, a compound which undergoes reversible one-electron oxidation (see Fig. 4).

Our observations are in accordance to the previously proposed mechanistic scheme²⁵ for the fast ECE mechanism of the oxidation of pyrazoline derivatives in the presence of the base.

Oxidation in „neutral“ media

The electrochemical behaviour of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline (MH_2) was studied in acetonitrile solution containing tetraethylammonium perchlorate (0.1 mol/dm³) at Pt anode between electrode potentials of 0 and +1.7 V vs. SCE. Cyclic voltammogram of MH_2 is shown in Fig. 2.

The shape of cyclic voltammogram for MH_2 is essentially identical with those reported for the differently substituted pyrazolines^{17,19,21}. The compound MH_2 shows two irreversible waves (O_2 and O_4) at +0.84 V and +1.54 V vs. SCE and two reduction peaks (R_3 and R_2) at +0.79 and +0.62 V vs. SCE, followed with second anodic sweep by oxidation peak O_2 at 0.69 V vs. SCE. No evidence of reversible oxidation for the main oxidation wave (O_2) was seen at sweep rates up to 80 V s⁻¹.

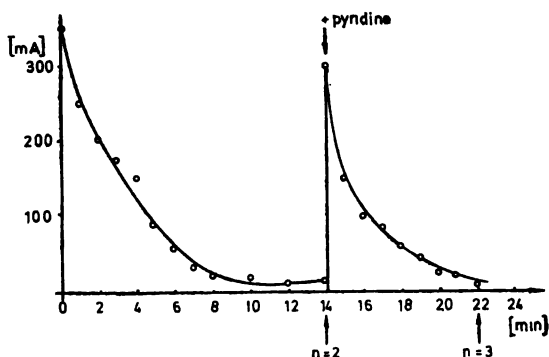
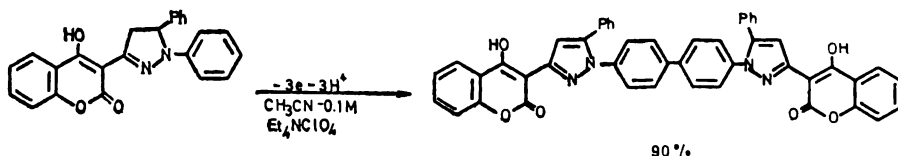


Fig. 3. Coulometry for oxidation of MH_2 (0.1 g, 2.6×10^{-4} mol) at +1.1 V vs. SCE in 0.1 mol/dm³ Et₄NClO₄-CH₃CN

Electrochemical preparative oxidation of MH_2 has been carried out at a Pt gauze anode (3 × 5 cm) by controlled potential electrolysis (+1.1 V vs. SCE) in acetonitrile with tetraethylammonium perchlorate as supporting electrolyte in a divided cell. The current decreased exponentially during electrolysis to the background value after consumption of 2F/mol (Fig. 3). The resulting product, 4,4'-bis 3-(4-hydroxycoumarinyl)-5-phenylpyrazolyl-(1)-biphenyl, D, precipitated during electrolysis in about 60% yield. After consumption of 2F/mol the pyridine

was added (1 ml), the current increased and electrolysis ended after consumption of 1 F/mol. The dimeric product D was isolated in 90% overall yields according to Scheme 2.



Scheme 2

The electrochemical oxidation of MH_2 in $CH_3CN-0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Et}_4NClO_4$ is an irreversible reaction where produced radical cations react further to produce dimers *via* the *para* position of the 1-phenyl group and the corresponding pyrazoline derivative²¹. The cyclic voltammogram of 1-anisyl-5-phenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, having *para* position of the 1-phenyl group blocked with methoxy group, shows a reversible behaviour [see Fig. 2 (b)], indicating that the following dimerization reaction does not occur in that case. The criteria for reversible cyclic voltammograms²⁴, $E_{pa}-E_{pc}$ close to 58 mV, the peak current ratio i_{pc}/i_{pa} equal to 1.0, the current function ($i_p/v^{1/2}C$) constant, were found to be within the limits of the experimental error.

In order to get some general insight into the dimerization reaction of the compound MH_2 , we have used the diagnostic criteria given by Savéant *et al.* for the dimerization reaction²⁶. Peak potentials were measured for concentrations of MH_2 (from 0.3 to 1 millimolar) and sweep rate variations in the range of sweep rates from 0.03 to 2 V s⁻¹ and the results are presented in the Table.

TABLE. Peak potential variation with sweep rate and concentration of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline (MH_2)

	$(\partial E_p / \partial \log r) / \text{mV}$	$(\partial E_p / \partial \log C) / \text{mV}$	$(E_p - E_p/2) / \text{mV}$
Experiment	20.1 ± 1.4	$- 22.0 \pm 1.5$	40
Theory ^a	19.7	- 19.7	38.8

a) Theory for the DIM-1 scheme of ref. 26.

The data given are result of linear least squares analysis of over 15 voltammograms and the error limits are the observed standard deviation. The variation of the peak potential with sweep rate and concentration compare favourably with theory.

The current function, $i_L/v^{1/2} C$, obtained with a rotating disc platinum electrode, of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, MH_2 , is decreasing with the rotation rate and shows one-electron behaviour at higher rotation rates by comparison with the current function of 1-anisyl-5-phenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline indicating the ECE mechanism (E=electrochemical step and C=chemical step) for oxidation of MH_2 (Fig. 4).

The results obtained with cyclic voltammetry, e. g. variation of E_p with $\log v$ and $\log C$ (see Table) and the isolation of product D indicate a second order

dimerization reaction as a rate determining C — step. Using the method of Mar-coux, Adams and Feldberg²⁷ the rate constant of the dimerization reaction was determined to be $k_2 = 1.36 \times 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

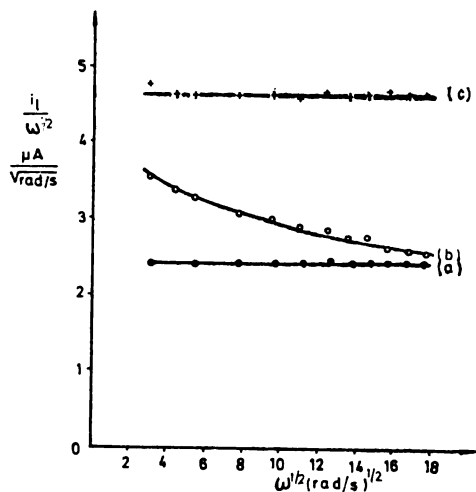
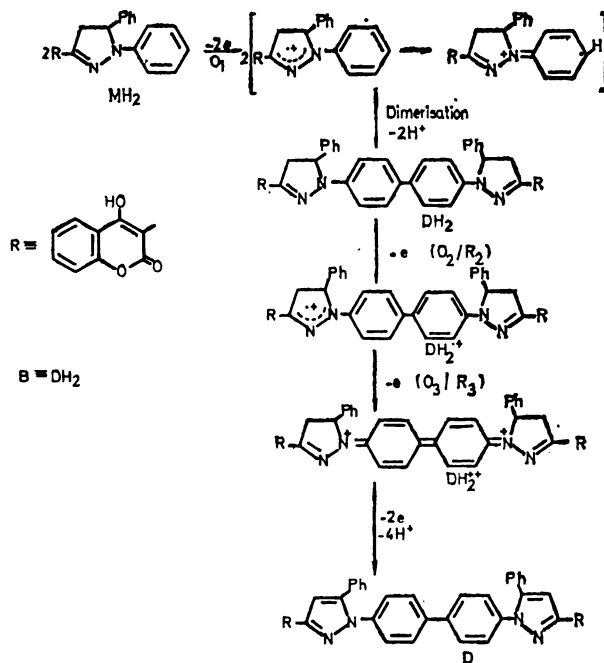


Fig. 4. Dependence of $i_L/w^{1/2}$ on $w^{1/2}$ of 10^{-3} mol/dm^3 solution in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Et}_4\text{NClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ at Pt-electrode ($2r = 1 \text{ mm}$), a) 1-anisyl-5-phenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, b) 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, MH_2 , c) $10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ MH}_2 + 2 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ of pyridine.

The oxidation of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, MH_2 , can be represented by Scheme 3.



Scheme 3

The compound MH_2 is oxidized through transfer of one electron (peak O_1) leading to the radical cation which dimerizes and by deprotonation yields the dimeric product DH_2 . Dimeric DH_2 is an oxidizable species at the potential of peak O_1 and is being further oxidized through the radical cation, $DH_2^{\cdot+}$, (O_2/R_2 couple) and the dication, DH_2^{++} , (O_3/R_4 couple). The dication formed, DH_2^{++} , is deprotonated by action of the base. The protons liberated at the anode attack the DH_2 molecule and render it electroinactive. The compound DH_2 is partially converted through further two-electron oxidation to the final product D which is not oxidizable at the applied potential (1.1 V vs SCE) but is electroactive at the potential of the peak O_4 ($E_p = 1.54$ V vs SCE). By addition of pyridine (after consumption of 2F/mol) the compound DH_2 is released from its protonated form and oxidized smoothly to the final product D . It is noteworthy that we were able to isolate a type of protonated dimeric compound DH_2 in the study on the electrochemical oxidation of 1,3,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazoline in „neutral“ media¹⁹.

EXPERIMENTAL

Equipment — All melting points are uncorrected. The IR spectra (KBr pellets) were recorded on a Perkin Elmer M-377 spectrophotometer and mass spectra were recorded on an A. E. I. Model MS-12 spectrometer. The apparatus and cells for voltammetry, coulometry and preparative electrolysis have been described earlier¹⁹.

Chemicals — Acetonitrile (Merck) was purified as previously described¹⁹. Tetraethylammonium perchlorate (Eastman Kodak) was dried at 100°C for several hours in a vacuum oven before use.

1,5-Diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline (m. p. 208–210°) was prepared by known procedure in 70% yield²⁸.

Synthesis of 1-anisyl-5-phenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline — To the solution of 1 g (0.0034 mol) of 3-cinnamoyl-4-hydroxycoumarin in MeOH (100 ml) 0.6 g (0.0035 mol) of *p*-methoxyphenylhydrazine hydrochloride, dissolved in MeOH (10 ml) and neutralized with NaOH, was added and the mixture was refluxed for 8 h. After cooling the reaction mixture at the room temperature the product precipitated and was collected by filtration. Recrystallization from aqueous acetic acid (1:1) gave the pure pyrazoline with m. p. 178–180° Yield: 50%.

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3080, 2930, 1720, 1615, 1515, 1435, 1110, 835, 760, 700 \text{ cm}^{-1}$

Analysis, Calcd for $C_{25}H_{20}N_2O_4$: C, 72.81; H, 4.85; N, 6.79%

Found: C, 73.02; H, 4.80; N, 6.84%.

Controlled potential electrolysis in basic media — Into the anodic compartment of the cell filled with 0.1 mol/dm³ solution of Et_4NClO_4 and 1 ml of pyridine in acetonitrile (100 ml) 0.1 g of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, MH_2 , was added. Divided cell with Pt-gauze anode (3 × 5 cm), Ni-cathode and SCE as a reference electrode was used. During the electrolysis an electronic integrator was used to record the quantity of electricity passed.

The potential was maintained at a fixed value (+1.0 V vs. SCE) with initial currents generally about 100 mA. Electrolysis was discontinued when the current dropped to 5 mA which took about 30 min ($n = 2$). The solution was evaporated to cca 10 ml and water (150 ml) was added. The precipitated product M is isolated by filtration and recrystallized from 80% aqueous DMF gave 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)-pyrazole, M , with m. p. 219–221°. Yield: 95%

IR (KBr): $\nu_{\max} = 3185, 3070, 1720, 1630, 1500, 1560, 760, 705 \text{ cm}^{-1}$. NMR(DMSO- d_6) at 120°: $\delta = 6.9$ (s, 1H), 7.1–8.05 (m, 17H) ppm. MS, m/e (relative intensity): 380 (100), 362 (4), 361 (6), 354 (5), 263 (27), 234 (4), 233 (6), 190 (39), 181 (10), 121 (28), 93 (61), 77 (35).

Analysis Calculated for $C_{24}H_{16}N_2O_3$: C, 75.78; H, 4.21, N, 7.36%

Found: C, 75.43; H, 4.20, N, 7.40%

Controlled potential electrolysis in „neutral“ media — Into the anodic compartment of the cell filled with 0.1 mol/dm solution of Et_4NClO_4 in acetonitrile (100

ml) 0.1 g of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline, MH_2 , was added. The potential was maintained at +1.1 V vs. SCE and current decreased at the background value after consumption of 2F/mol. The product D precipitated during electrolysis. After having passed 2F/mol, 1 ml of pyridine was added to the anodic compartment and the current increased (see Fig. 3). Electrolysis discontinued when the current dropped again to the background value ($n = 3$). The precipitated product was filtered off. Yield: 90%. After recrystallization from DMF the analytically pure 4,4'-bis[3-(4-hydroxycoumarinyl)-5-phenylpyrazolyl-(1)]-biphenyl, D, showed m. p. 320° (dec.)

IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3160, 3080, 1715, 1610, 1505, 1100, 830, 765, 760 \text{ cm}^{-1}$

MS: m/e (relative intensity): 639 (17), 562 (9), 472 (32), 471 (100), 456 (5), 354 (9), 291 (21), 290 (16), 214 (35), 170 (14), 121 (26), 77 (11).

Analysis Calculated for $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$: C, 76.19, H, 3.70, N, 7.40%

Found: C, 76.20, H, 3.70, N, 7.48%.

★

Acknowledgment — We wish to thank the Scientific Foundation of SR Bosnia and Hercegovina for financial support.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА ОКСИДАЦИЈА 1,5-ДИФЕНИЛ-3-(4-ХИДРОКСИКУМАРИНИЛ)- Δ^2 -ПИРАЗОЛИНА

ИБРО ТАБАКОВИЋ И ЗДРАВКО ГРУЈИЋ

Технолошки факултет, Универзитет „Бро Пуцар Сјари“, 78000 Бања Лука

Испитивана је анодна оксидација на платинској електроди 1,5-дифенил-3-(4-хидроксикумаринил)- Δ^2 -пиразолина, MH_2 , у раствору тетраетиламонијум перхлората у ацетонитрилу концентрације 0,1 mol/dm³. Електролиза на контролисаном потенцијалу, у присуству пиридина, довела је до издвајања 1,5-дифенил-3-(4-хидроксикумаринил)-пиразола, М, (95%), а оксидација у неутралној средини, без присуства пиридина, дала је димерни производ 4,4'-бис[3-(4-хидроксикумаринил)-5-фенилпиразолил-(1)]-бифенил, D, (90%). Дискутован је механизам оксидације који као резултат даје ова два производа.

(Примљено 16. марта 1982)

REFERENCES

1. Paper XIV in the series „*Electrochemical Synthesis of Heterocyclic Compounds*“, For paper XIII see M. Laćan, V. Rogić, I. Tabaković, D. Galijaš, T. Solomun, *Electrochim. Acta* (1982) in press
2. A. Wagner, C. W. Schellhammer, S. Peterson, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **5**, 699 (1966)
3. A. K. Sarker, „*Fluorescent Whitening Agents*“, C. Merrow, Watford 1971
4. H. Leaver, C. G. Ramsay, L. J. Stephens, *Australian J. Chem.* **28**, 2083 (1975)
5. L. F. A. Mason, „*Photographic Processing Chemistry*“, Focal Press, London 1975
6. L. Shrader, *Tetrahedron Letters* 2977 (1971)
7. N. A. Evans, D. E. Rivett J. F. K. Wilshire, *Australian J. Chem.* **27**, 2267 (1974)
8. F. B. Kaufman, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 547 (1979)
9. W. A. F. Gladstone, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. C*, 1536 (1966)
10. I. Bhatnager, M. V. George, *Tetrahedron* **24**, 1293 (1968)
11. N. Latif, N. Miskriky, N. S. Girgis, *Chem. Ind. (London)* **28** (1976)
12. R. Fusco, *Chem. Heterocycl. Comp.* **22**, 41 (1967)
13. J. N. Shah, C. K. Shah, *J. Org. Chem.* **43**, 1266 (1978)
14. K. V. Auwers, P. Heimke, *Liebigs Ann. Chem.* **458**, 187 (1924)

15. H. H. Adam, T. A. Joslin, *J. Electroanal. Chem.* **58**, 393 (1975)
16. H. H. Adam, T. A. Joslin, *Ibid.* **72**, 197 (1976)
17. F. Pragst, B. Siefke, *J. Prakt. Chem.* **316**, 267 (1974)
18. F. Pragst, C. Böck, *J. Electroanal. Chem.* **61**, 47 (1975) and references therein.
19. I. Tabaković, M. Laćan, Sh. Damoni, *Electrochim. Acta* **21**, 621 (1976)
20. M. Genies, *J. Electroanal. Chem.* **79**, 351 (1977)
21. M. Genies, A. F. Diaz, *Ibid.* **98**, 305 (1979)
22. H. H. Adam, B. D. Baigrie, T. A. Joslin *J. C. S. Perkin II* 1287 (1977)
23. B. D. Baigrie, T. A. Joslin, D. W. Sopher, *Ibid.* 77 (1979)
24. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964)
25. F. Pragst, H. Köppel, W. Jugelt, F. G. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **60**, 323 (1975)
26. C. P. Andrieux, L. Nadjó, J. M. Savéant, *Ibid.* **26**, 147 (1970)
27. L. S. Marcoux, R. N. Adams, S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* **73**, 2611 (1969)
28. A. Mustafa, O. H. Hsihmat, S. M. D. Zayed, A. A. Nawar, *Tetrahedron* **19**, 1831 (1963).

pH-METRIC DETERMINATION OF DISSOCIATION CONSTANTS OF MONOHYDROXYBENZENE

DRAGAN S. VESELINOVIĆ

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade

and

DUŠAN L. MALEŠEV

Institute of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, P. O. Box 146 YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 2 April 1982)

Monohydroxybenzene dissociation constants were calculated from the data obtained by pH-metric measurements performed at different temperatures and at the ionic strength $\mu \approx 0$. The values obtained are 2.06×10^{-10} at 20° , 2.22×10^{-10} at 30° and 2.31×10^{-10} at 40° . Thermodynamic functions of the monohydroxybenzene dissociation reaction also were determined: $\Delta H = 4.41$ kJ/mol, $\Delta F^\circ = 54.4$ kJ/mol at 20° , $\Delta F^\circ = 56.0$ kJ/mol at 30° , $\Delta F^\circ = 57.8$ kJ/mol at 40° and $\Delta S^\circ = -0.17$ kJ/mol.

The literature data on monohydroxybenzene dissociation constant values at different temperatures¹⁻¹¹ are numerous but greatly different, even contradictory. For this reason the constants presented in this work have been determined at several temperatures.

EXPERIMENTAL

All the pH-metric measurements were performed on a pH-meter PHM MA 5703 Iskra, Kranj. The measurement error was ± 0.01 pH units.

All the reagents used were of p. a. grade: monohydroxybenzene and NaOH, Merck, potassium biphthalate, Fluka AG, and buffer solutions S 1001 and S 1231, Radiometer, Copenhagen. The pH-meter was calibrated with these buffer solutions at corresponding temperatures.

Titration was carried out in a 100 - cm³ beaker with a plastic cover having four openings for a burette, nitrogen, a combined glass — calomel electrode and a thermometer¹². The vessel was placed into a thermostat and the measured solution heated for 30 min before titration. Purified nitrogen was used to prevent introduction of CO₂ from air and to stir the solution during titration. The burette filled with NaOH solution was equipped with a tube containing CaO to protect the solution from humidity and CO₂ from air.

The NaOH solution, previously purified from Na₂CO₃, was standardized by titration with potassium biphthalate¹³.

Monohydroxybenzene solutions were prepared immediately before use by weighing monohydroxybenzene on an analytical balance.

RESULTS

Determination of the monohydroxybenzene dissociation constant

The monohydroxybenzene dissociation constant

$$k_d = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \quad (1)$$

was determined by titration of 50 cm³ of 0.01 mol/dm³ monohydroxybenzene solution with 0.1 mol/dm³ NaOH solution; the pH was measured each time after adding 0.2 cm³ aliquots of NaOH. The titration curves at 20°, 30° and 40° are shown in Fig. 1.

By using the method of Albert¹², the monohydroxybenzene dissociation constant was calculated from the equation

$$\log k_p = \log \frac{(1-a) \cdot [HL]^0 - [H^+] + [OH^-]}{a \cdot [HL]^0 + [H^+] - [OH^-]} + pH \quad (2)$$

where k_p is the protonation constant i. e., the value inversely proportional to the dissociation constant: $k_d = 1/k_p$. The total monohydroxybenzene concentration is $[HL]^0$, and H^+ and OH^- ion concentrations are $[H^+]$ and $[OH^-]$. The magnitude a is „the degree of neutralization“ defined as:

$$a = \frac{\text{the total amount of added titrant}}{\text{the total amount of titrand}}$$

The value $a=0$, at the beginning of titration, increases gradually to $a=1$ at the equivalence point.

The monohydroxybenzene concentration $[HL]^0$, calculated from the volume

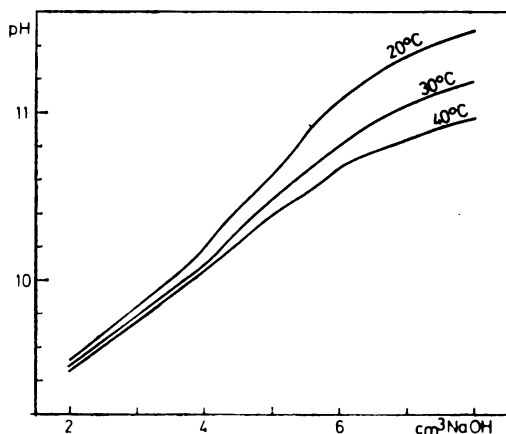


Fig. 1. pH-metric curves obtained by titration of 10 cm³ of 0.01 mol/dm³ monohydroxybenzene solution with 0.1 mol/dm³ NaOH solution.

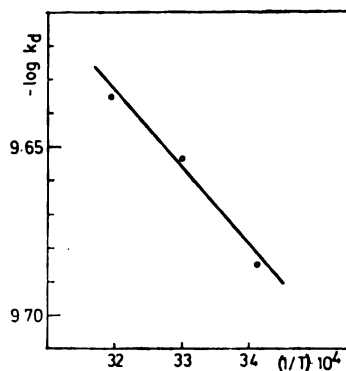


Fig. 2. The dependence of the monohydroxybenzene dissociation constant on temperature.

of the half-neutralized solution* in order to determine k_p according to eq. (2), is 0.0095_3 mol/dm³¹². Thus calculated monohydroxybenzene and ten times higher NaOH solution concentration values make it possible to neglect the dilution of the monohydroxybenzene solution during titration¹². Also, the conditions of the method being satisfied, $[HL]^0 > 10^{-3}$ mol/dm³, $pH > 5$ ¹², the quantity $[H^+]$ can be neglected, both in the numerator and denominator. Calculations were performed by using values for a in the interval $0.3 \leq a \leq 0.7$ from the diagram in Fig. 1. The limiting values of a were not suitable for calculation due to the considerably higher error than of the method used: ± 0.02 log k_p ¹².

Concentration constants of dissociation were calculated by using concentration of H^+ ions obtained by previously measuring their activity. Since the solutions used were diluted, the values of the activity factor, as well as their change in the vicinity of the half-neutralization point, were lower than the dissociation constant determination error. For this reason the activity and concentration are assumed as equal and the dissociation constant values ascribed to the ionic strength of $\mu = 0$. Table I shows the data on water ionic products¹⁴, used for calculation of the OH^- from H^+ ion activity, and the values of monohydroxybenzene protonation and dissociation constants.

TABLE I. Numerical values of the water ionic product and protonation and dissociation constants of monohydroxybenzene at different temperatures

$t^\circ C$	$K_w \times 10^{14}$	log k_p	$k_d \times 10^{10}$
20	0.69	9.69	2.06
30	1.48	9.65	2.22
40	2.95	9.63	2.31

Calculation of thermodynamic functions

The diagram of the dependence $-\log k_p$ versus $1/T$ (Fig. 2) is plotted by using the above data and Van't Hoff's relation for the reaction isobar:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

where K_1 and K_2 are monohydroxybenzene dissociation constants, T_1 and T_2 , corresponding temperatures and R is the universal gas constant, while the enthalpy change, ΔH , of the monohydroxybenzene dissociation reaction is calculated from the slope of the straight line.

The change of the standard free energy, ΔF° , was calculated from the equation $\Delta F^\circ = -RT \ln K$, and that of standard entropy, ΔS° , from $\Delta F^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ$. The obtained numerical values of thermodynamic functions are shown in Table II.

* This volume is 52.5 cm³, and neutralization of 50 cm³ of 0.01 mol/dm³ monohydroxybenzene is performed with 5 cm³ of 0.1 mol/dm³ NaOH. At this point $a = 0.5$.

TABLE II. Numerical values of the change of standard free energy at different temperatures, change of the enthalpy and standard entropy of the monohydroxybenzene dissociation reaction

$t^{\circ}\text{C}$	$\Delta F^{\circ}(\text{kJ/mol})$	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^{\circ}(\text{kJ/mol})$
20	54.4	4.41	-0.17
30	56.0		
40	57.8		

DISCUSSION

From the results of other authors¹⁻¹¹ it can be seen that the monohydroxybenzene dissociation constant values vary from 0.33×10^{-10} to 2.05×10^{-10} in the temperature interval from 10° to 50° . Some disagreement among these data for the same temperatures as well as certain contradictory results (in Ref. 3 the monohydroxybenzene dissociation constant value is only 0.33×10^{-10} at 25° whereas in Ref. 11 it is 0.56×10^{-10} at 10°) are due to different investigation conditions (pH, concentration, ionic strength) and to different constant determination methods. Namely, most of the authors use solutions with higher concentrations i. e., greater ionic strength as, for instance, in Refs. 4 ($\mu = 0.01$), 7 ($\mu = 0.08$) and 10 ($\mu = 0.1$). Since in our work the experiments were performed in a highly diluted medium ($\mu \approx 0$) our results actually represent thermodynamic values.

The positive enthalpy change values (Table II) lead to the conclusion that the monohydroxybenzene dissociation reaction is an endothermal process in the temperature interval from 20° to 40° while at increasing temperatures the equilibrium shifts to dissociation of monohydroxybenzene.

It is seen from the positive values of the change of standard free energy ($\Delta F^{\circ} = F_2 - F_1 > 0$) that the free energy of the final state F_2 (dissociated form) is higher than that of the initial state F_1 (molecular form). It follows that the reaction does not develop spontaneously towards dissociation of monohydroxybenzene. Also the decrease of entropy of the final state of the system ($\Delta S^{\circ} = S_2 - S_1 < 0$) during dissociation indicates the increase of the entropy of the medium.

Using the monohydroxybenzene dissociation constant values given in Ref. 11, we have calculated the thermodynamic functions which we compared with our results. A fairly good agreement was found between the values of the change of the standard free energy ($\Delta F^{\circ} = 56.2$ kJ/mol at 15° , $\Delta F^{\circ} = 57.2$ kJ/mol at 25° and $\Delta F^{\circ} = 58.9$ kJ/mol at 40°) and the change of standard entropy ($\Delta S^{\circ} = -0.11$ kJ/mol). However, the rather different enthalpy change ($\Delta H = 24.8$ kJ/mol) might be due to the use of different methods of determination of monohydroxybenzene dissociation constants. In Ref. 11 investigations were performed by measuring the specific conductivity of monohydroxybenzene solution. However, the sensitivity of the method decreases in the case of poorly dissociated compounds, such as monohydroxybenzene. Also, the presence of impurities, like strong electrolytes, affects the results of conductivity measurements much more than those of the pH of the solution used in our experimental work.

Nevertheless, despite some disagreement, the k_d values of monohydroxybenzene determined in the present work can be considered as sufficiently reliable owing to the same experimental conditions ($\mu \approx 0$).

ИЗВОД

ОДРЕЂИВАЊЕ КОНСТАНТЕ ДИСОЦИЈАЦИЈЕ МОНОХИДРОКСИБЕНЗЕНА
pH-МЕТРИЈСКИМ ПУТЕМ

ДРАГАН С. ВЕСЕЛИНОВИЋ и ДУШАН Л. МАЛЕШЕВ

Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, Београд и Институт за физичку хемију, Фармацеутски факултет, Београд

Применом pH-метријских мерења израчунате су константе дисоцијације монохидроксибензена на различитим температурама и јонској јачини $\mu=0$. Добијене су следеће вредности: $2,06 \cdot 10^{-10}$ на 20° , $2,22 \cdot 10^{-10}$ на 30° и $2,31 \cdot 10^{-10}$ на 40° . Одређене су и термодинамичке функције реакције дисоцијације монохидроксибензена: $\Delta H = 4,41 \text{ kJ/mol}$, $\Delta F^\circ = 54,4 \text{ kJ/mol}$ на 20° , $\Delta F^\circ = 56,0 \text{ kJ/mol}$ на 30° , $\Delta F^\circ = 57,8 \text{ kJ/mol}$ на 40° и $\Delta S^\circ = -0,17 \text{ kJ/mol}$.

(Примљено 2. априла 1982)

REFERENCES

1. L. Michaelis, P. Rona, *Biochem. Z.* **49**, 240 (1915)
2. *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1962
3. M. Calcagni, *Gazz. Chim. Ital.* **44** II, 454 (1914)
4. G. W. Wheland, R. M. Brownell, E. C. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2492 (1948)
5. F. G. Bordwell, G. D. Cooper, *Ibid.* **74**, 1058 (1952)
6. J. Kendall, *Ibid.* **39**, 17 (1921)
7. C. M. Judson, M. Kilpatrick, *Ibid.* **71**, 3110 (1949)
8. D. R. Boyd, *J. Chem. Soc. Part II* **107**, 1538 (1915)
9. R. K. Abichandani, V. S. Jatkari, *J. Indian Inst. Sci.* **23**, 99 (1940)
10. A. G. Desai, R. M. Milburn, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1958 (1969)
11. H. Lunden, *Z. Physik. Chem.* **70**, 251 (1909)
12. A. Albert, E. P. Serjeant, „*The Determination of Ionization Constants*”, 2nd Ed., Chapman and Hall, London 1971
13. J. Hojman, „*Analitička hemija*”, Naučna knjiga, Beograd 1975
14. J. J. Lur'e, „*Spravochnik po analiticheskoj khimii*”, Khimiya, Moscow 1965.

QUINOLINE COMPOUNDS OF MIXED COMPLEX HALOACIDS OF Zn(II), Cd(II) AND Hg(II)

THEODOROS F. ZAFIROPOULOS, SPYROS P. PERLEPES, MARIA KANELLAKI
and ANDREAS G. GALINOS*

Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Patras, 231 Korinthou str., Patras, Greece

(Received 9 May 1982)

Six new complexes of the types $\text{HMCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ and $\text{HMI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Hg and $\text{Qu} = \text{quinoline}$) have been prepared. Analytical, conductometric, spectral (infrared and ultraviolet) and data from X-ray powder spectra, have been used for the characterization of the complexes. A pseudotetrahedral configuration is proposed for the Zn(II) compounds, while the structure of the Cd(II) complexes, in the solid state, cannot be deduced with certainty. For $\text{HHgX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, I) the far-infrared bands observed in the stretching frequency region indicate strong halide-bridged interactions; the iodo-complex is better formulated as $(\text{Qu}_2\text{H})_2[\text{Hg}_2\text{I}_4\text{Br}_2]$ with Br as the bridging ligand.

The study of haloacids is of special interest, because they have been proposed as intermediates in some Friedel-Crafts reactions and chain polymerizations¹. The isolation of the complexes $\text{HMCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ and $\text{HMI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Hg and $\text{Et}_2\text{O} = \text{diethyl ether}$) has been achieved in the past². The pyridine and aniline compounds of these acids have also been prepared and studied³⁻⁶.

Since there is an absence of information on the ligand-mixed halide anionic complexes of the zinc-group metal ions and there has been some debate^{7,8} over the existence of these anions, the present paper deals with the preparation and characterization of adducts between quinoline and HMX_2Br ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd , Hg and $\text{X} = \text{Cl}$, I).

EXPERIMENTAL

Preparation of the complexes. In a typical experiment *ca.* 3 mmol of the freshly prepared, corresponding etherate compound² were suspended in 50 ml absolute Et_2O . To the suspension was added a 100% excess of Qu dropwise and with continuous stirring. A vigorous and exothermic reaction took place; the oily etherate complex was dissolved, while simultaneously a precipitate formed. The addition of 25 ml Et_2O caused the formation of more precipitate.

The complexes were filtered off, washed with Et_2O (5×5 ml), dried in a vacuum desiccator over P_4O_{10} and obtained in powdered form. The salts QuH^+X^- ($\text{X} = \text{Cl}$, Br) were also prepared by standard methods in order to be used for comparative spectroscopic studies.

Characterization. The analyses and physicochemical measurements were carried out as previously reported^{5,6,9,11}. Far-IR spectra ($525-50\text{ cm}^{-1}$) for $\text{HZnX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ and $\text{HHCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ were recorded, as nujol mulls supported between polyethylene sheets, in a Perkin-Elmer

* Author to whom correspondence should be addressed

180 spectrophotometer, at room temperature. Far-IR spectra ($450\text{--}20\text{ cm}^{-1}$) for $\text{HHgI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ were obtained at room and liquid nitrogen temperatures on a Beckman 720 M Fourier spectrophotometer; the samples were run in polyethylene pellets.

RESULTS AND DISCUSSION

General

The analytical results are given in Table I. All the complexes reported in the present investigation have the composition $\text{HMX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ ($\text{X} = \text{Cl, I}$) and are formed by the complete replacement of the Et_2O molecules in the etherate complexes with Qu, since the latter is a stronger Lewis base than Et_2O .

TABLE I. Analytical results (%) for the prepared complexes^a

Complex	Acidic hydrogen	M	X	Br	Qu
$\text{HZnCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	0.20 (0.21)	13.61 (13.75)	15.07 (14.91)	17.11 (16.80)	53.87 (54.32)
$\text{HZnI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	0.16 (0.15)	9.99 (9.93)	38.03 (38.55)	12.60 (12.13)	39.01 (39.23)
$\text{HCdCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	0.19 (0.19)	21.32 (21.51)	14.11 (13.57)	15.02 (15.29)	48.67 (49.44)
$\text{HCdI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	0.15 (0.14)	15.79 (15.93)	36.42 (35.98)	10.98 (11.33)	36.17 (36.62)
$\text{HHgCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	0.16 (0.17)	33.11 (32.84)	11.91 (11.61)	12.78 (13.08)	41.97 (42.30)
$\text{HHgI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	0.13 (0.13)	25.42 (25.27)	32.27 (31.98)	9.69 (10.07)	32.19 (32.55)

^aCalculated analytical values are in parentheses. M = metal.
X = Cl, I.

The compounds are stable in the atmosphere, insoluble in nonpolar solvents, somewhat soluble in H_2O and soluble in alcohols, CH_3COCH_3 , CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, DMF and DMSO. They are readily decomposed by dilute mineral acids.

The X-ray powder patterns of the prepared complexes are different. All patterns suggest, by the multitude of the reflections, that the complexes formed are of low symmetry. Some physicochemical data are presented in Table II.

From the Λ_M values obtained, it is concluded that all complexes behave in CH_3COCH_3 , CH_3NO_2 and DMF as 1:1 electrolytes¹¹. The somewhat larger Λ_M values in DMF and the fact that the conductances of the solutions increase with time arise chiefly from the strong donor capacity of DMF, which leads to partial displacement of anionic ligands and change of electrolyte type.

Ultraviolet solution spectra

The UV spectra (400–215 nm) of the complexes in spectroscopic EtOH show absorption maxima at 226, 231, 271 (sh), 276, 282, 287, 293 (sh), 300, 305 (sh) and 313 nm; these are due to $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ electronic transitions¹² of quinoline, since they also appear in the spectra of free Qu and QuH^+X^- .

TABLE II. Colors, yields, melting points and Λ_M values of the new quinoline compounds of mixed complex haloacids of Zn(II), Cd(II) and Hg(II)

Compound	Color	Yield ^a (%)	M.p. ^b (°C)	Λ_M^c (S cm ² mol ⁻¹)		
				CH ₃ COCH ₃	CH ₃ NO ₂	DMF
HZnCl ₂ Br·2Qu	White	80	202-205	131	68	114
HZnI ₂ Br·2Qu	Orange	92	82d	119	142	150
HCdCl ₂ Br·2Qu	Beige	70	86-89	91	114	110
HCdI ₂ Br·2Qu	Yellow	75	74-78d	114	136	121
HHgCl ₂ Br·2Qu	Cream	81	131	119	81	97
HHgI ₂ Br·2Qu	Yellow	50	68-70d	106	83	103

^aBased on the metal. ^bUncorrected. ^cValues of molar conductivity for *ca.* 10⁻³ mol dm⁻³ solutions at 25° C; the compounds were assumed monomeric in solution. d = decomposition.

The spectra of the iodo-complexes show additional maxima at *ca.* 220 and 365 nm, which require some discussion. The 220 nm maximum is due to a charge-transfer transition between the iodide ion and the solvent (C.T.T.S.)¹³, while that at 365 nm is assigned to the $\pi_g \rightarrow \sigma_u^*$ transition of the I_3^- ion¹⁴, which constitutes an autoxidation product. The I_3^- ion results from the iodide ions, which come from the small ionization of the complex anions in solution. The aforementioned two absorption maxima appear clearly reinforced, when the spectra are recorded many hours after the preparation of the solutions.

Infrared spectral studies (4000–300 cm⁻¹)

Careful examination of the IR spectra of all prepared complexes clearly shows the absence of characteristic bands of free Qu. In the spectra of $\text{HZnX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ the three weak bands between 3240 and 3100 cm⁻¹ are attributed to $\nu(\text{N}^+\text{H})$ modes; their low intensity indicates that the QuH^+ ion is involved in hydrogen bridging^{15,16}. For the Cd(II) and Hg(II) complexes the appearance of a medium broad band below 3000 cm⁻¹, in positions different from that of the corresponding intense broad band of the salts QuH^+X^- , is a strong indication of hydrogen bonding^{15,17}, not of the $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{X}^-$ type. The presence of the QuH^+ ion, in all the prepared complexes, is also indicated by the bands at 1630, 1485, 1270, 820 and 770 cm⁻¹, since these appear in the spectra of QuH^+X^- .

The spectra of the Zn(II) complexes show strong bands at 1510, 1440, 1315, 980, 790, 780, 640, 490 and 400 cm^{-1} , which are due to vibrational modes of coordinated Qu^{18,19}. The effect of coordination is only on the heterocyclic ring causing noticeable changes in the position and intensity of the bands. This effect is probably not transmitted to the benzene ring and consequently there is very little change in the position of the bands arising out of benzene ring. The characteristic bands of coordinated Qu are absent from the spectra of the Cd(II) and Hg(II) complexes.

Far-infrared spectra and correlation with structure

The Far-IR spectra of the complexes give an insight into the structure and the bonding in the solid state.

The medium band at 251 cm^{-1} in the spectrum of $\text{HCdCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ is attributed to a Cd-Cl stretching vibration $\nu(\text{Cd}-\text{Cl})_t$.⁸ No medium or strong band, which would be assigned to $\nu(\text{Cd}-\text{Br})_t$, is observed for $\text{HCdI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ above 230 cm^{-1} (for the Cd(II) complexes there are no data below 230 cm^{-1}).

Table III gives some characteristic and diagnostic Far-IR bands of $\text{HZnX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) and $\text{HHgCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$. From the $\nu(\text{ZnX})$ values it is concluded that the Zn(II) complexes have monomeric pseudotetrahedral structures^{22,21}.

TABLE III Diagnostic Far-IR bands (cm^{-1}) for $\text{HZnX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ and $\text{HHgCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$

Complex	$\nu(\text{M-X})_t$	$\nu(\text{M-Br})_t$	$\nu(\text{MCl})_b$	$\nu(\text{MBr})_b$	$\nu(\text{MN})$	Refs.
$\text{HZnCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	300m, 283vs	219s, 206 ^a sh		206 ^a sh, 187m		20-22
$\text{HZnI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	151m	248m, 213 ^a sb		213 ^a sb, 198sb		
$\text{HHgCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$	257m, 248w		200s	157vs		23, 24

^aOverlapping. M = metal. X = Cl, I. vs = very strong, s = strong, sb = strong and broad, m = medium, w = weak, sh = shoulder.

The characteristic coordination numbers and stereochemical arrangements of the divalent mercury ion are two-coordinate linear and four-coordinate tetrahedral. In addition to these, octahedral and five-coordination are also known. Coordination number three is rather rare for Hg(II); it is known in some systems, but the species are anionic.

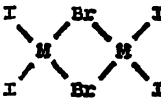
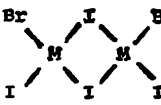
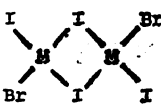
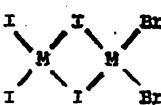
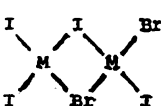
The appearance of bridging modes $\nu(\text{HgX})_b$ convinces us that the spectrum of $\text{HHgCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ seems incompatible with a pyramidal $[\text{HgCl}_2\text{Br}]^-$ skeleton, but it can be explained on the basis of halogen-bridged anions, while the complex still contains terminal Hg-Cl bonds.

Approximately trigonal planar anions loosely linked by long iodine contacts to give a trigonal bipyramidal environment for each mercury atom was found in SMe_3HgI_3 .²⁵ Hooper and James²⁶ studied the vibrational spectra of crystalline

tri-iodomercurate(II) salts and reported bridging $\nu(\text{HgI})_b$ modes. Goldstein and Barr²⁴ carried out a systematic study of the Far-IR and Raman spectra, in the solid state, of salts of the type AHgI_3 ($\text{A} = \text{SMe}_3$, Me_4N , Et_4N , Bu_4N). They proved that the weak iodine bridging, found in the crystal structure of SMe_3HgI_3 ²⁵ can be disregarded in qualitative interpretation of the vibrational data; they interpreted the spectrum of Me_4NHgI_3 in terms of a monomeric anionic structure, while the spectra of the remaining two were indicative of strongly iodine-bridged anions. Recently Contreras and co-workers²⁷ reported the X-ray crystal structure and vibrational spectra of the tetrapropylammonium tri-iodomercurate(II) and noted that the structure of the anion can be described in terms of dimeric halide-bridged $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ units. Each mercury atom is tetrahedrally coordinated to four iodides to produce an edgecondensed bitetrahedron; the vibrational spectrum was interpreted in D_{2h} molecular symmetry and is consistent with the crystal structure. We have also found similar $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ units in some pyridine, aniline, picoline and quinoline compounds of HHgI_3 ²⁸⁻³³. It seems that no structure - cation size correlation exists in these anions and that each case needs to be studied separately³¹.

Since reliable vibrational data for tri-iodomercurates (II) are available and in an attempt to study the influence of the halogen substitution on the Far-IR spectra and in the structure, we have prepared and studied the new compound $\text{HHgI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$.

TABLE IV. *Terminal (T) and bridging (B) stretching modes in a $\text{Hg}_2\text{I}_4\text{Br}_2$ species*

Structure	Symmetry	Halogen	Number of modes
	D_{2h}	I	4T
		Br	4B
	C_2	I	4B + 2T
		Br	2T
	C_1	I	4B + 2T
		Br	2T
	C_2	I	4B + 2T
		Br	2T
	C_1	I	2B + 3T
		Br	2B + 1T

A halide-bridged $[\text{Hg}_2\text{I}_4\text{Br}_2]^{2-}$ species can belong to either D_{2h} , C_2 , C_1 , C_s or C_i point groups³¹. Regardless of the molecular symmetry, a system like this gives rise to eighteen normal modes of which eight are due to either mercury-halogen bridging (B) or mercury-halogen terminal (T) stretching modes (Table IV). Accordingly, a D_{2h} configuration can be easily differentiated from C_2 , C_1 , C_s and C_i . The latter is also easily distinguished from C_2 , C_1 and C_s . The remaining modes correspond to bendings, twistings, rockings and ring deformation modes. Since these vibrational modes lie in a region where the lattice modes also occur, we will confine our discussion and assignment to only the stretching modes.

In bromomercurate(II) complexes the stretching modes occur in the range 230–160 cm^{-1} , whereas in mercury-iodide systems these modes have been observed in the range 160–95 cm^{-1} ^{24,27–31}. Within each range the higher frequencies are determined by the terminal stretching modes $\nu(\text{Hg}-\text{X})_t$ and the lower by the bridging stretching modes $\nu(\text{HgX})_b$.

TABLE V. Far-IR assignments for $\text{HHgI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$

$\nu(\text{cm}^{-1})$		Assignment ^a
298 K	77 K	
178 m	162 s	ν_2 (B)
171 sb	174 vs	ν_6 (B)
	169 s	ν_{13} (B)
163 w	164 w	ν_{17} (B)
152 vs	155 vs	ν_{11} (T)
143 vs	145 vs	ν_1 (T)
132 m	134 s	ν_8 (T)
125 sh	123 m	ν_{16} (T)
86 m	85 m	?
77 w	77 w	?
66 w	65 m	?
57 m	55 m	ν_3 bending HgI_2
52 sh	50 w	ν_{18} bending HgI_2
	41 w	?
32 vw	30 w	ν_{15} twisting HgI_2

^aAssignment based on data of $[\text{Hg}_2\text{I}_6]^{2-}$ ^{27,29,30} and on ref.31. vs = very strong, s = strong, sb = strong and broad, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder.

Table V lists the Far-IR bands of $\text{HHgI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$. The spectrum at room temperature shows three bands at 178, 171 and 163 cm^{-1} and four in the range 155–120 cm^{-1} ; the former are clearly due to $\nu(\text{HgBr})_b$, whereas the latter can

be assigned to the $\nu(\text{Hg}-\text{I})_t$ modes. A better resolution is obtained at liquid nitrogen temperature. The Far-IR spectrum shows four terminal and four bridging stretching modes.

On the basis of the stretching frequency data we can conclude that the compound under examination most likely exists in a structure possessing a D_{2h} symmetry.

Final conclusions

On the basis of the overall discussion presented, the pseudotetrahedral $(\text{QuH})^+[\text{ZnX}_2\text{BrQu}]^-$ structural formula is proposed for the new Zn(II) complexes in the solid state ($X = \text{Cl}, \text{I}$).

For $\text{HCdX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ and $\text{HHgCl}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ polymeric structures cannot be ruled out; this is in accord with the fact that anionic Cd(II) and Hg(II) complexes, having halogens as ligands, show a notable and much varied structural behavior^{8,24,32}. The complex $\text{HHgI}_2\text{Br} \cdot 2\text{Qu}$ is better formulated as $(\text{Qu}_2\text{H})_2[\text{Hg}_2\text{I}_4\text{Br}_2]$ with Br as the bridging ligand.

In the Cd(II) and Hg(II) compounds the counterion appears to be the $(\text{QuHQu})^+$ cation. One of us⁸ had proposed, many years ago, the existence of cations $(\text{PyHPy})^+$ in the outer sphere of complex compounds and this view was established by a series of subsequent publications^{4-6,9,29,33,33,34}. Compounds with $(\text{N}-\text{H}--\text{N})^+$ bonding have attracted the attention of other inorganic chemists comparatively recently³⁵⁻³⁸.

ИЗВОД

ХИНОЛИНСКА ЈЕДИЊЕЊА СА МЕШАНИМ КОМПЛЕКСНИМ ХАЛОГЕНОКИСЕЛИНАМА Zn(II), Cd(II) и Hg(II)

ТВОДОРΟΣ Ф. ЗАФИРОПУΛΟΣ, СПИΡΟΣ Π. ΠΕΡΛΕΠΕΣ,
ΜΑΡΙЈА ΚΑΝΕΛΑΚΙ и АНДРЕАС Г. ГАЛИНОС

Лабораторија за неорганску хемију, Универзитет у Пајтрасу, Пајтрас, Грчка

Справљено је шест нових комплекса типа $\text{HMX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Q}$ и $\text{HMJ}_2\text{Br} \cdot 2\text{Q}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ или Hg , $\text{Q} = \text{хинолин}$). За карактеризацију комплекса примењени су, поред елементарне анализе, кондуктометрија, инфрацрвени и ултраљубичасти спектри као и рендгенски спектри прахова. За једињење Zn(II) предлаже се псеудотетраедарска конфигурација, док се структура комплекса Cd(II) , у чврстом стању, не може закључити са сигурношћу. За $\text{HHgX}_2\text{Br} \cdot 2\text{Q}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или I) траке у далеком инфрацрвеном спектру, у области истежувих вибрација, указују на јаке интеракције преко халогенидних мостова. Јодо-комплекс се може добро представити као $(\text{Q}_2\text{H})[\text{Hg}_2\text{I}_4\text{Br}_2]$, где је Br лиганд моста.

(Примљено 9. маја 1982)

REFERENCES

1. B. Chevrier, R. Weiss, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **13**, 1 (1974)
2. A. G. Galinos, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3032 (1960)
3. A. G. Galinos, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 69 (1961)
4. A. G. Galinos, A. Papadimitrou, *Monatsh. Chem.* **105**, 1228 (1974)
5. A. G. Galinos, J. K. Kouinis, P. V. Ioannou, Th. F. Zafiroopoulos, S. P. Perlepes, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1101 (1979)

6. Th. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* in press
7. J. G. Contreras, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **54**, 3461 (1976)
8. P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, K. Kessler, *J. C. S., Dalton* 1914 (1977)
9. A. G. Galinos, S. P. Perlepes, *Bull. Soc. Chim. France* I-46 (1979)
10. Th. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **48**, 677 (1981)
11. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971)
12. C. N. R. Rao, „*Ultra-Violet and Visible Spectroscopy*”, 2nd edition, Butterworths, London 1967, pp. 15-17, 60, 77-80
13. M. J. Blandamer, M. F. Fox, *Chem. Rev.* **70**, 59 (1970)
14. L. Andrews, E. S. Prochaska, A. Loewenschuss, *Inorg. Chem.* **19**, 463 (1980)
15. R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* 4965 (1960)
16. R. F. Evans, W. Kynaston, *Ibid.* 1005 (1962)
17. B. Chenon, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **36**, 1181 (1958)
18. M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson, H. A. Gebbie, *Spectrochim. Acta* **21**, 105 (1965)
19. S. S. Singh, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **384**, 81 (1971)
20. J. Brandbury, K. P. Forrest, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, *Spectrochim. Acta A* **23**, 2701 (1971)
21. D. H. Brown, K. P. Forrest, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. A* 2146 (1968)
22. C. W. Frank, L. B. Rogers, *Inorg. Chem.* **5**, 615 (1966)
23. G. Marcotrigiano, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **417**, 75 (1975)
24. R. M. Barr, M. Goldstein, *J. C. S., Dalton* 1593 (1976)
25. R. H. Fenn, *Acta Cryst.* **20**, 20 (1966)
26. M. A. Hooper, D. W. James, *Australian J. Chem.* **24**, 1331 (1971)
27. J. G. Contreras, G. V. Seguel, W. Honle, *J. Mol. Struct.* **68**, 1 (1980)
28. S. P. Perlepes, Th. F. Zafiropoulos, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1244 (1980)
29. S. P. Perlepes, Th. F. Zafiropoulos, A. K. Anagnostopoulos, A. G. Galinos, *Ibid.* in press
30. S. P. Perlepes, Th. F. Zafiropoulos, M. E. Kanellaki, J. K. Kouinis, A. G. Galinos, *Chim. Chronika (New Series)* in press
31. J. G. Contreras, G. V. Segul, *Spectrochim. Acta A* **37**, 1011 (1981)
32. L. Book, A. J. Carty, C. Chieh, *Can. J. Chem.* **59**, 138 (1981)
33. A. G. Galinos, S. P. Perlepes, *Z. Naturforsch.* **32b**, 850 (1977)
34. A. G. Galinos, S. P. Perlepes, J. K. Kouinis, *Monatsh. Chem.* **111**, 829 (1980)
35. P. C. Minshall, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. B* **34**, 1378 (1978)
36. M. G. B. Drew, V. McKee, S. M. Nelson, *J. C. S., Dalton* 80 (1978)
37. L. V. Kobets, N. N. Khod'ko, I. M. Kopashova, D. S. Umreiko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**, 729 (1980)
38. J. V. Brencic, B. Ceh, P. Segedin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1409 (1980).

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРУПКИХ КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОТ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ*

ВИКТОР И. ТРЕФИЛОВ, ЮРИЙ В. МИБЛМАН, ИРИНА В. ГРИДНЕВА

Институт проблем материаловедения АН УССР, 252142 Киев, СССР

ДРАГОЛЮБ П. УСКОКОВИЧ и МОМЧИЛО М. РИСТИЧ

Институт технических наук Сербской академии наук и искусств, 11000 Белград, Югославия

(Поступило в редакцию 29 апреля 1982)

Проведен теоретический и экспериментальный анализ структурной чувствительности механических свойств ковалентных кристаллов и некоторых других спеченных материалов. Отбором оптимальных методов синтеза соответствующих комплексных систем можно существенно повышать прочность материалов.

Ковалентные и частично ковалентные кристаллы, к которым относятся алмаз, нитрид бора, различные тугоплавкие соединения (карбиды, бориды и др.), тугоплавкие металлы с ОЦК-решеткой и ряд других кристаллов обладают наиболее высокими значениями теоретической прочности. Значение теоретической прочности на отрыв ($\sigma_{\max}$) и на сдвиг ($\tau_{\max}$) для ряда кристаллов приведены в табл. I в соответствии с [1]. Видно, что для ряда алмаза

ТАБЛИЦА I. Теоретическая прочность на отрыв ($\sigma_{\max}$) и на сдвиг ($\tau_{\max}$).

Материал	C алмаз	Al ₂ O ₃	W	Fe	Ag	Cu
$\sigma_{\max}$, ГПа	210	47	88	42	24	25
$\tau_{\max}$, ГПа	125	18	17	7	0,7	1,5

характерно высокое значение как $\sigma_{\max}$, так и $\tau_{\max}$. По мере уменьшения ковалентной составляющей в кристаллах несколько уменьшается $\sigma_{\max}$ и резко $\tau_{\max}$, растет отношение $\sigma_{\max}/\tau_{\max}$, что обеспечивает увеличение пластичности. Однако, для всех кристаллов, имеющих существенную ковалентную компоненту в межатомной связи, отношение $\sigma_{\max}/\tau_{\max}$ остается значительно ниже, чем для пластичных металлов с плотно-упакованной кристаллической решеткой и для всех этих кристаллов характерна резкая температурная зависимость предела текучести в широкой области температур, прилегающей к 0 К (рис. 1).

* Данная работа проведена в рамках межакадемического сотрудничества АН СССР (Институт проблем материаловедения АН УССР) и Сербской академии наук и искусств.

В [2,3] было введено представление о характеристической температуре деформации t^* , как температуре, ниже которой напряжение Пайерлса-Набарро становится существенным и наблюдается резкий рост предела текучести. Выше t^* практически все рассматриваемые кристаллы могут пластически деформироваться, а разрушение обычно носит вязкий характер. Однако, ниже этой температуры обычно наблюдается квазихрупкое или хрупкое разрушение сколом. Представление о характеристической температуре деформации позволяет с единых позиций подойти к влиянию температуры на механизм деформации и разрушения и механические свойства ковалентных кристаллов, так как при достижении t^* во всех кристаллах существенно и однотипно изменяется механизм деформации и разрушения, характер формирующейся в процессе деформации дислокационной структуры и механизм возврата свойств при отжиге деформированных кристаллов.

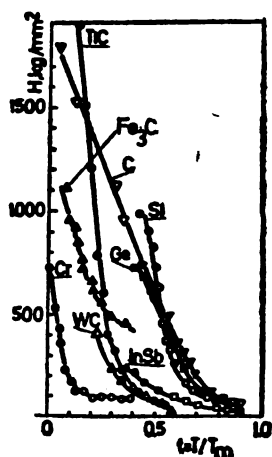


Рис. 1. Зависимость твердости от температуры для ряда ковалентных и частично ковалентных кристаллов [2].

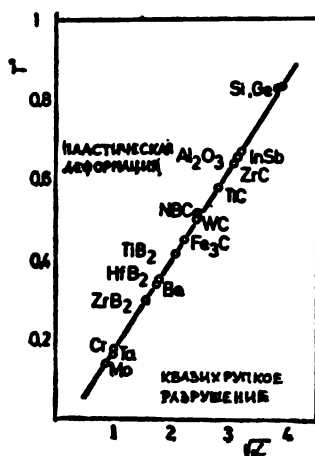


Рис. 2. Характеристическая температура деформации t^* в зависимости от параметра α [3].

В работе [3] было показано, что характеристическая температура деформации может быть оценена из соотношения

$$t^* \approx 0,22 \alpha^{1/2}, \text{ где } \alpha = u/kT_{\text{пл}}. \quad (1)$$

Здесь u — энергия активации движения дислокаций, k — постоянная Больцмана, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, К. Значение α , а также характеристической температуры t^* приведено на рисунке 2 в соответствии с [2,3]. В тех же работах показано, что оба параметра t^* и α характеризуют жесткость кристаллической решетки по отношению к движению дислокаций и коррелируют со степенью направленности межатомной связи. Наиболее высокое значение $\alpha = 15$, $t^* \approx 0,85$ имеют кристаллы, у которых межатомная связь чисто ковалентная. Для карбидов переходных металлов $t^* \approx 0,5 \div 0,7$, $\alpha = 2 \div 3,5$. Для тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой $\alpha \approx 1$, $t^* \approx 0,2$, т.е. степень направленности межатомной связи ниже, чем в других рассматриваемых кристаллах. Существенно, что для однотипных кристаллов $t^* \approx \text{const}$.

Если пластическую деформацию проводить при $t < t^*$, то типично хаотическое распределение дислокаций. Если же деформация проводится при $t > t^*$, то после небольшой критической степени деформации формируется ячеистая дислокационная структура.

В [4] было показано, что всегда выполняется условие $t_R^H \geq t^*$, где t_R^H — температура начала рекристаллизации. Для ковалентных кристаллов Si и Ge $t_R^H = 0,84 \div 0,9 T_{пл.}$; t_R^H убывает по мере снижения межатомной связи, характеризуемой параметрами α и t^* .

Понятие о характеристической температуре деформации имеет принципиальное значение как для выбора технологии получения изделий методом порошковой металлургии, так и для оценки свойств спеченных материалов [5]. Так, температура горячего прессования естественно всегда должна превышать t^* , а температура спекания должна определяться с учетом температуры рекристаллизации.

Ковалентные кристаллы обладают особенно резкой по сравнению с другими кристаллами структурной чувствительностью механических свойств. Температура их хладноломкости может быть определена [2] из соотношения

$$\frac{1}{T_x} = A - \frac{3}{2} \frac{k}{u} \ln d_{эф} \quad (2)$$

где $A = \text{const}$ для данного материала и условий испытания, $d_{эф}$ — эффективный размер зерна, ограничивающий длину плоскости скольжения. В тугоплавких металлах с ОЦК-решеткой (хром, молибден, вольфрам) уменьшение $d_{эф}$ позволяет снизить T_x до комнатной температуры, однако, в карбидах и других ковалентных кристаллах с высоким значением t^* значение T_x обычно всегда выше комнатной температуры и, следовательно, в рабочий интервал температур в этих материалах всегда попадает интервал хрупкого или квазихрупкого разрушения.

Ниже T_x , когда микроскопическая деформация не предшествует разрушению, особое значение имеет величина трещиностойкости — критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} . Наличие поверхностных и внутренних дефектов в этой области температур резко снижает величину прочности σ_t , которую можно оценить из соотношения $K_{Ic} = \sigma_t (\pi a)^{1/2}$, где a — размер дефекта. В то же время температура сравнительно слабо влияет на прочность при $T < T_x$. Значение K_{Ic} для ряда ковалентных кристаллов приведено в табл. II в соответствии с [6]. Значительное увеличение

ТАБЛИЦА II. Трещиностойкость (вязкость разрушения) высокопрочных материалов.

Материал	C*	C***	BN**	SiC*	Al ₂ O ₃ *	Si*	ZrC*	NbC**	TiC*	TiC**	Si ₃ N ₄ ***
K_{Ic} , МН м ^{-3/2}	6,3	10	6	2,7	3,3	1,3	3,2	3,8	2	7,3	8

* монокристалл, ** поликристалл, *** дисперсное упрочнение.

K_{Ic} может быть достигнуто дисперсным упрочнением хрупкого материала частицами второй фазы за счет удлинения фронта трещины при задержке его на частицах. При этом K_{Ic} зависит от содержания второй фазы по кривой с максимумом. Экспериментально это явление было изучено на монокри-

сталлах алмаза, упрочненных частицами т.н. B_1 центров [7] (рис. 3), а также при дисперсном упрочнении Si_3N_4 , полученном методом порошковой мее

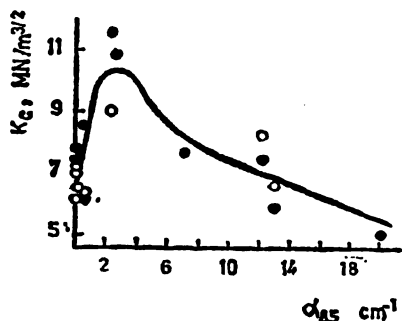


Рис. 3. Зависимость вязкости разрушения кристаллов алмаза, от коэффициента оптического поглощения $\alpha_{0.5}$, пропорционального концентрации B_1 — центров [7]. 1 — $T = 20^\circ\text{C}$, 2 — $T = 1000^\circ\text{C}$.

таллургии (см. табл. II). Значительное увеличение K_{10} может быть достигнуто за счет формирования мелкозернистой структуры в поликристалле — повышенной прочностью границ (см. TiC в табл. II).

Выше температуры хладноломкости T_x в ковалентных кристаллах наблюдается резкое падение предела текучести и повышение пластичности в сравнительно узком интервале температур. Если ниже T_x монокристаллы обычно имеют более высокую прочность чем поликристаллы, то при температуре выше T_x картина противоположная — предел текучести и напряжение разрушения для поликристаллов могут быть существенно выше чем для монокристаллов. Так, структурная чувствительность предела текучести удовлетворительно описывается уравнением Холла-Петча.

$$\sigma_s = \sigma_0 + K_y d_s^{-1/2}, \quad (3)$$

где σ_0 с поправкой на фактор множественности скольжения m совпадает с пределом текучести монокристалла, K_y — постоянная для данного материала. Оценка K_y может быть выполнена по Фриделю [8]: $K_y = 0,2 mGb^{1/2}$, где G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса. Эти оценки удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями. Снижение d_s за счет формирования мелкозернистой структуры и особенно путем создания разориентированной ячеистой дислокационной структуры позволяет повысить предел текучести в 2 — 3 раза. При высоких температурах (выше T_x) напряжение разрушения $\sigma_t = \sigma_s + \Delta\sigma$, где $\Delta\sigma$ — деформационное упрочнение. Деформационное упрочнение также является структурно-чувствительной величиной и растет с уменьшением размера зерна [9]. Наличие пористости приводит к снижению прочностных характеристик в широком интервале температур. При этом уменьшение размера зерна приводит к повышению прочностных характеристик и в пористых материалах. Из рис. 4 видно, что в широком интервале изменения нагрузок на индентор твердость мелкозернистого материала выше твердости крупнозернистого. На рис. 5 температурная зависимость микротвердости спеченного молибдена при нагрузке на индентор $P = 5H$ сопоставлена с микротвердостью молибденового монокристалла. Видно, что снижение микротвердости за счет пористости оказывается более существенным чем ее рост за счет перехода от моно- к поликристаллу. Увеличение пористости материала и исходного размера зерна приводят к снижению микротвердости во всем изученном широком интервале температур. (рис. 5)

Одним из перспективных методов получения высокопрочных материалов на основе ковалентных кристаллов является создание двухфазных систем. Примером такой системы может быть самосвязанный карбид кремния, состоящий из карбидокремниевого каркаса, пропитанного кремнием. Влияние

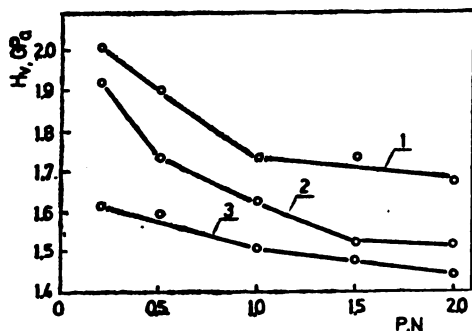


Рис. 4. Влияние нагрузки на индентор на микротвердость спеченного молибдена с различной величиной исходного зерна d и пористостью P . 1 — $d = 2$ мкм, $P = 2,58\%$; 2 — $d = 5$ мкм, $P = 3,8\%$; 3 — $d = 10$ мкм, $P = 8,45\%$.

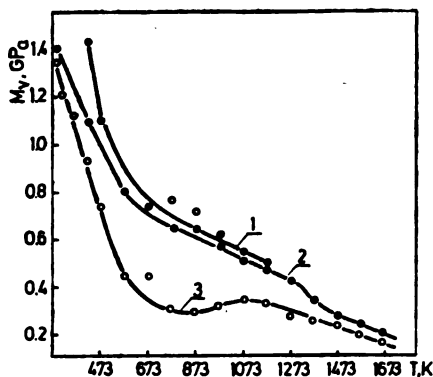


Рис. 5. Влияние температуры на микротвердость монокристаллического молибдена (1) и спеченного поликристаллического молибдена (2,3): 2 — $d = 2$ мкм, $P = 2,58\%$; 3 — $d = 10$ мкм, $P = 8,34\%$.

температуры и структурных факторов на механические свойства такого материала удовлетворительно описывается с учетом свойств каждой фазы в рамках изложенных представлений [10]. Для сплавов с использованием тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой перспективным является создание мелкозернистых двухфазных систем, в которых одной фазой является хрупкий при низких температурах, но высокопрочный α -твердый раствор на основе металла с ОЦК-решеткой, а второй фазой — пластичный γ -твердый раствор на основе металла с плотно-упакованной решеткой. Оптимальное сочетание этих двух фаз обеспечивает как жаропрочность, так и некоторую низкотемпературную пластичность. При малом размере зерен тугоплавкого металла локальная концентрация напряжений на границах зерен легко релаксирует за счет соседнего зерна пластичной γ -фазы. В некоторых случаях получение подобной дисперсной смеси двух фаз может быть осуществлено путем термической обработки (закалка и старение) сплава, полученного литейным способом. Примером может быть сплав $\text{Cr} + 32\%$ вес Ni [2, 11]; а также более сложные сплавы системы $\text{Cr} - \text{Ni} - \text{Fe}$. Получение таких смесей особенно перспективно при использовании метода порошковой металлургии. В этом случае создается пористый каркас из тугоплавкого металла, который затем пропитывается пластичным металлом. Известны сплавы на основе молибдена и вольфрама, пропитанные медью и никелем. Из приведенных данных для сплавов $\text{Mo} - \text{Cu}$ (рис. 6) видно, что повышение концентрации пластичного металла увеличивает пластичность сплава и снижает его прочность. Остаточная пористость также снижает пластичность двухфазных систем. Однако, во всех изученных сплавах при концентрации Cu

более 33% объемных разрушению предшествует макроскопическая пластическая деформация. Это связано с вязким характером разрушения прослоек

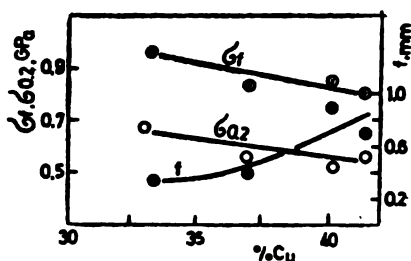


Рис. 6. Влияние содержания меди в сплавах Мо — Си на предел текучести $\sigma_{0,2}$, напряжение разрушения σ_1 и стрелу прогиба до разрушения f при испытаниях на изгиб с записью кривой деформации.

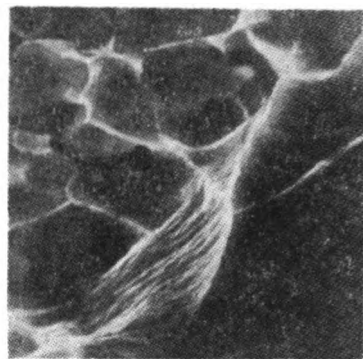


Рис. 7. Фрактография излома сплава Мо + 41,6% Си, $\times 6000$.

меди, расположенной на границах зерен молибдена (рис. 7). Прочностные характеристики двухфазных композиционных систем в большинстве случаев удовлетворительно описываются законом смещения

$$\sigma = \sigma_\alpha - (\sigma_\alpha - \sigma_\gamma) V_\gamma, \quad (4)$$

где σ_α и σ_γ — соответствующие прочностные характеристики α и γ фаз, V_γ — объемный процент γ -фазы. Рассмотренные представления и примеры свидетельствуют о том, что реальная прочность ковалентных кристаллов намного ниже их теоретической прочности. При этом в широком низкотемпературном интервале теоретическая прочность не достигается в связи с хрупким разрушением; при высоких температурах, выше T_x , прочность снижена по сравнению с теоретической в связи со значительной подвижностью дислокаций, что вызывает пластическую деформацию. Однако, резкая структурная чувствительность механических свойств ковалентных кристаллов позволяет формировать различные для каждого случая оптимальные структурные состояния и существенно повышать реальную прочность материалов.

ИЗВОД

ЗАВИСНОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВА КРТИХ КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛА ОД СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРА

ВИКТОР И. ТРЕФИЛОВ, ЮРИЙ В. МИЛЬМАН, ИРИНА В. ГРИДЬЕВА

*Институт за проблеме науке о материјалима АН УССР, 252142
Кијев, СССР*

ДРАГОЉУБ П. УСКОКОВИЋ и МОМЧИЛО М. РИСТИЋ

Институт техничких наука САНУ, 11000 Београд

Ковалентни и делимично ковалентни кристали, као што су, на пример, дијамант, бор-нитрид, различита ватростална једињења (карбиди, бориди и др.), ПЦК ватросталини

метали и велики број других, имају велику теоријску чврстоћу. Њихова реална чврстоћа је нижа због дефектне кристалне структуре и кртог лома, који је карактеристичан за ове материјале у широком температурском интервалу. Велики број погодних класификација ковалентних кристала, заснован на њиховим механичким особинама и деформационим механизмима, начињен је у сагласности са вредностима њихових карактеристичних температура деформације. Оне варирају од $0,85 T_m$ (T_m — тачка топљења) за ковалентне кристале који имају дијамантски тип решетке, до $0,2 T_m$ за ППМК метале. Користећи ову температуру као референтну тачку, може се са општег аспекта описати механизам деформационог лома и опорављање за време одгревања свих ковалентних и делимично ковалентних кристала. Ковалентни кристали имају механичке особине које су посебно осетљиве на њихову структуру.

(Примљено 29. априла 1982)

SUMMARY

DEPENDENCE OF MECHANICAL PROPERTIES OF BRITTLE COVALENT CRYSTALS ON STRUCTURE FACTORS

VIKTOR I. TREFILOV, YURI V. MIL'MAN, IRINA V. GRIDNEVA

*Institute of Material Science, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,
252142 Kiev, USSR*

DRAGOLJUB P. USKOKOVIĆ and MOMČILO I. RISTIĆ

*Institute of Technical Sciences, Serbian Academy of Sciences and Arts,
11000 Belgrade, Yugoslavia*

Covalent and partially covalent crystals such as diamond, boron nitride, various refractory compounds (carbides, borides etc.), BCC refractory metals and a number of others are of highest theoretical strengths. Their real strengths are lower due to crystal structure defects and to the brittle character of their fracture in a wide temperature range. The most appropriate classification of covalent crystals based on their mechanical properties and deformation mechanisms is made according to the values of their deformation characteristic temperature. The latter varies from $0.85 T_m$ (T_m — melting point) for covalent crystals with diamond-type lattice to $0.2 T_m$ for BCC metals. Using this temperature as a reference point, one may describe from a common viewpoint the mechanisms of the deformation fracture and recovery while annealing for all covalent and partially covalent crystals. Covalent crystals have mechanical properties which are especially sensible to their structure.

(Received 29 April 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kelly, „*Strong Solids*“, Clarendon Press, Oxford - London 1966
2. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С. А. Фирстов, „*Физические основы прочности тугоплавких металлов*“, Наукова Думка, Киев 1975
3. I. V. Gridneva, Yu. V. Milman, V. I. Trefilov, *Phys. Status Solidi* **36**, 59 (1969)
4. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман и др., *Металлофизика* **2**, № 2 68 (1980); **2**, № 5, 56 (1980)
5. И. В. Гриднева, Ю. В. Мильман и др., *Порошковая мет.* № 8, 75 (1976)
6. О. Н. Григорьев, И. В. Гриднева, Ю. В. Мильман и др., „*Трещиностойкость материалов и элементов конструкций*“, Наукова Думка, Киев 1980, стр. 273—276
7. А. М. Налетов, Ю. В. Мильман и др., *ДАН СССР* **246**, 83 (1979)
8. Ж. Фридель, „*Дислокации*“, Мир, Москва 1967
9. Р. К. Иващенко, Ю. В. Мильман, Я. С. Щепанский, *Физ. мет. металловед.* **48**, 158 (1979)
10. Г. Г. Гнесин, И. В. Гриднева и др., *Порошковая мет.* № 3, 183, 76 (1978)
11. Г. В. Карсанов и др., *Технология легких сплавов* № 4, 15 (1972).

ПРЕДСКАЗИВАЊЕ ПАРАМЕТАРА РАВНОТЕЖЕ СИСТЕМА ЕТАН — УГЉЕНДИОКСИД ДИРЕКТНОМ МЕТОДОМ У ИНТЕРВАЛУ ОД 223 ДО 283 К

СЛОБОДАН ШЕРБАНОВИЋ, ОЛГА ШИПОВАЦ и БОЈАН ЂОРЂЕВИЋ

Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 24. марта 1982)

Извршено је предсказивање изотермске равнотеже пара — течност система етан — угљендиоксид на температурама 223,16, 243,16, 263,16 и 283,16 К директним методом уз коришћење Redlich-Kwong-ове једначине стања. Бездимензиони параметри Ω_a и Ω_b етана и угљендиоксида су одређени по Joffe-Zudkevitch-евој методи и успостављена је њихова аналитичка температурна зависност. Добијени резултати указују на оправданост коришћења оваквог приступа.

Карактеризација равнотеже фаза пара — течност било којим термодинамичким приступом претпоставља ригорозну обраду података таквим аналитичким изразима који ће обухватити битне факторе а који су пре свега последица природе испитиваних смеша и услова под којима се равнотежа фаза посматра.

Чињеница је да данас, у примени директне методе на предсказивање параметара равнотеже, не постоје уопштене једначине стања, нити њихове модификације којима се шире решава овај проблем. Из тих разлога се чешће специфицирају услови фазне равнотеже или класе супстанција које се обрађују, чиме се с једне стране даје могућност успостављања емпиријских и полуемпиријских једначина а с друге стране теоријских модела који се заснивају на молекулским параметрима. Теоријски приступи, иако трпе знатно већа ограничења, посебно су погодни због могућности екстраполација и то често на екстремне услове који су недоступни за експерименте или присутни у индустријској пракси. Емпиријским једначинама се, пак, успешно решавају проблеми неполарних или слабо поларних супстанција и њихових смеша, система који су често присутни у петрохемијској индустрији.

У овом раду се детаљније анализирају неки проблеми везани з начин одређивања и приказивања параметара једноставних једначина стања (модификације Redlich-Kwong-ове једначине) при предсказивању параметара изотермске равнотеже система етан — угљендиоксид.

НАЧИН ТРЕТИРАЊА ПАРАМЕТАРА У REDLICH-KWONG-ОВОЈ ЈЕДНАЧИНИ СТАЊА

Redlich-Kwong-ова (RK) једначина стања¹ је са својим модификацијама врло често у инжењерској употреби. Овоме су допринели пре свега

њена једноставност и флексибилност, а затим и могућности уопштавања која се на бази ове једначине врше²⁻⁵.

Оригинални RK облик:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5} V(V-b)} \quad (1)$$

има два параметра, a и b , који су функција критичних величина:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

Redlich и Kwong су бездимензионе величине Ω_a и Ω_b одредили из услова за критичну изотерму: $(\partial P/\partial V)_{T_c} = (\partial^2 P/\partial V^2)_{T_c} = 0$ и добили универзалне вредности $\Omega_a = 0,42748$ и $\Omega_b = 0,08664$.

Аутори предлажу једначину (1) за неполарна и слабо поларна једињења, у широком опсегу притиска и температуре.

При коришћењу RK једначине за смеше Redlich и Kwong су пошли од следећих правила мешања за параметре a и b :

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (4)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (5)$$

За бинарну константу a_{ij} применили су следеће правило комбиновања:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} \quad a_{ij} = a_{ji} \text{ за } i \neq j. \quad (6)$$

Да би се проширила област примене RK једначине, како у погледу различитих класа супстанција и њихових смеша, тако и у односу на што боље предсказивање термодинамичких величина и корелисање волуметријских особина супстанција различитих стања агрегације, у литератури је предложен велики број модификација ове једначине. Најопштије посматрано, модификације RK једначине се могу поделити у три групе, при чему је ради побољшања оригиналног облика извршено:

- промена израза за одређивање константи,
- додавање корекционог члана оригиналном облику једначине,
- корекција правила мешања и комбиновања.

С обзиром да се у овом раду одређују бездимензионе константе Ω_a и Ω_b , које фигуришу у једначинама (2) и (3), то ће надаље бити разматране модификације RK једначине које обухватају промену израза за одређивање константи чистих супстанција. Детаљније о осталим модификацијама и приступима видети у литератури⁶.

Најједноставнија модификација би се састојала у третирању Ω_a и Ω_b као функција фактора ацентричности⁶⁻⁸, а затим је уведена и температурна зависност ових параметара. Класификација модификација RK једначине при-

ТАБЛИЦА I. Класификација модификација RK једначине

Класа	Чиста супстанција	Смеша	Напомена
I	$Z=Z(T, V, a, b)$	$Z=Z(T, V, a, b)$ $a=a(y_t, a_t, C_{tt})$ $b=b(y_t, b_t)$	a, b — карактеристике супстанције; правила мешања се примењују за сваки параметар
II	$Z=Z(T, V, a, b)$ $a=a(T_c, P_c, \omega)$ $b=b(T_c, P_c, \omega)$	$Z=Z(T, V, a, b)$ $a=a(y_t, a_t, C_{tt})$ $b=b(y_t, b_t)$	a, b — одређују се из Принципа кореспондентних стања; правила мешања за сваки параметар
III*	$Z=Z(T_r, V_r, \omega)$	$Z=Z(T_c, V_c, \omega)$ $T_c=T_c(y_t, T_{ct}, V_{ct}, K_{tt})$ $V_c=V_c(y_t, V_{ct})$	општи параметри правила мешања за псеудокритичне величине;

* III класа је нашла примену код комбиноване Lee-Kesler-ове методе^{9,10}.

ТАБЛИЦА II. Модификације параметара RK једначине у предсказивању равнотеже пара-течност

А у т о р и	Класа једначине	Модификовани параметар	Услови одређивања параметара	Уопштавање параметара
Wilson ¹¹	I	a	$f_{ra0}^V = f_{exp}^V$	да
Chueh и Prausnitz ²	I	Ω_a^L, Ω_b^L Ω_a^V, Ω_b^V	$V_{ra0}^L = V_{exp}^L$ $V_{ra0}^V = V_{exp}^V$	не
Zudkevitch и Joffe ¹²	I	Ω_a, Ω_b	$V_{ra0}^L = V_{exp}^L$ $f_{ra0}^L = f_{exp}^L$	не
Joffe, Schroeder и Zudkevitch ¹³	I	Ω_a, Ω_b	$V_{ra0}^L = V_{exp}^L$ $f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$	не
Vogl и Hall ¹⁴	I	Ω_a, Ω_b	оптимизација по изотерми	да
Wenzel и Peter ¹⁵	I	a, b	$V_{ra0}^L = V_{exp}^L$ $f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$	не
Soave ¹⁶	II	α	$f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$	да
Chaudron, Asselineau и Renon ⁷	II	Ω_a, Ω_b	оптимизација по изотерми $V_{ra0}^L = V_{exp}^L$	да
Hederer, Peter и Wenzel ³	I	a^+, b, α	$f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$ $\Delta H_{ra0}^{VL} = \Delta H_{exp}^{VL}$	да
Kato, Chung и Lu ¹⁷	I	Ω_a, Ω_b	$V_{ra0}^L = V_{exp}^L$ $f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$	не
Kato, Chung и Lu ¹⁸	I	Ω_a, Ω_b	$V_{ra0}^L = V_{exp}^L$ $f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$	да
Hamam, Chung, Elshayal и Lu ¹⁹	II	Ω_a, Ω_b	$V_{ra0}^L = V_{exp}^L$ $f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$	да
Graboski и Daubert ²⁰	II	α	$f_{ra0}^L = f_{ra0}^L$	да

Ознаке:

V_{ra0}^L, V_{ra0}^V — израчунате вредности моларне запремине засићене течне и парне фазе

V_{exp}^L, V_{exp}^V — експерименталне вредности моларне запремине засићене течне и парне фазе

f_{ra0}^L, f_{ra0}^V — израчунате вредности фугацитета засићене течне и парне фазе

- f_{exp}^L — експериментална вредност фугацитета засићене течне фазе
 $\Delta H_{\text{теc}}^{VL}$ — израчуната вредност промене моларне енталпије при фазној трансформацији пара-течност
 $\Delta H_{\text{теc}}^{LV}$ — експериментална вредност промене моларне енталпије при фазној трансформацији пара-течност

казана је у табlici I, док су у табlici II дате важније модификације параметара RK једначине, које се користе у предсказивању равнотеже пара — течност.

ОДРЕЂИВАЊЕ БЕЗДИМЕНЗИОНИХ ПАРАМЕТАРА Ω_a и Ω_b RK ЈЕДНАЧИНЕ НА БАЗИ JOFFE-ZUDKEVITCH-ЕВОГ ПРИСТУПА

Joffe и Zudkevitch су дали методу¹³ за одређивање бездимензионих параметара чистих супстанција Ω_a и Ω_b , који фигуришу у једначинама (2) и (3); у методи се ове величине третирају у функцији температуре. Мада се Ω_a и Ω_b одређују из особина засићене течне фазе (запремина и напона пара) вредности ових величина се користе и за прорачуне у парној фази.

Метода базира на једнакости коефицијената фугацитета у равнотежној течной и парној фази чисте супстанције, односно:

$$\varphi_s^L = \varphi_s^V \quad (7)$$

Redlich-Kwong-ова једначина стања је овде примењена на израчунавање коефицијената фугацитета обеју фаза, течне и парне:

$$\ln \varphi_s^L = \ln \frac{RT}{P(V^L - b)} + \frac{PV^L}{RT} - 1 - \frac{a}{RT^{1.5}b} \ln \frac{V^L + b}{V^L} \quad (8)$$

$$\ln \varphi_s^V = \ln \frac{RT}{P(V^V - b)} + \frac{PV^V}{RT} - 1 - \frac{a}{RT^{1.5}b} \ln \frac{V^V + b}{V^V} \quad (9)$$

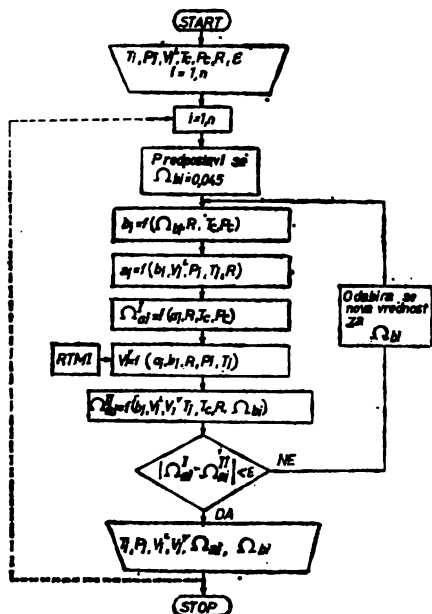
Изједначавањем десних страна једначина (8) и (9) и преуређењем добијеног израза, уз коришћење релација (2) и (3), добија се:

$$\Omega_a = \frac{\ln \frac{V^V - b}{V^L - b} - \frac{P(V^V - V^L)}{RT}}{\left(\frac{T_c}{T}\right)^{1.5} \ln \frac{V^V(V^L + b)}{V^L(V^V + b)}} \quad (10)$$

Симултаним решавањем једначина (1) и (10) за сваку од расположивих температура испод критичне температуре, израчунавају се одговарајуће вредности бездимензионих параметара Ω_a и Ω_b . Решавање ових једначина се врши итеративним поступком. За критичну тачку (где је $V^V = V^L$) једначина (10) постаје недефинисана.

Joffe и Zudkevitch-ева метода се користи за израчунавање параметара Ω_a и Ω_b чистих супстанци, које су за испитивању смешу поткритичне компоненте.

Блок дијаграм, на основу кога је успостављен (FORTRAN) програм за одређивање бездимензионих параметара по овој методи приказан је на слици 1.



Слика 1. Блок дијаграм за одређивање бездимензионих параметара Ω_a и Ω_b чистих супстанци по методи Joffe-Zudkevitch-a¹³

Поступак прорачуна састоји се у следећем:

1. Учитавање података:

- P_c, T_c — критичан притисак и температура,
- P, V^L, T — експериментални волуметријски подаци за чисту засићену течност,
- $\Omega_b = 0,045$ (Ово је погодна вредност за прву претпоставку параметра Ω_b који се одређује).

2. Одређивање константе b из једначине (3).

3. Израчунавање константе a из једначине (1) коришћењем учитаних $P-V^L-T$ вредности.

4. Израчунавање Ω_a^I из једначине (2).

5. Изналажење запремине засићене парне фазе из једначине (1); ова једначина је трећег степена по запремини и њено решавање је омогућено итерационим поступком (потпрограм RTMI), при чему се за запремину парне фазе узима највећи корен.

6. Израчунавање Ω_a^{II} из једначине (10).

7. Испитивање критеријума конвергенције $|\Omega_a^I - \Omega_a^{II}| < \epsilon$ где је ϵ унапред задата (жељена) тачност.

8. Када задати критеријум конвергенције није задовољен, прорачун се наставља од корака 2, при чему се задаје нова вредност параметра Ω_b .

9. Када је услов конвергенције задовољен резултати се исписују.
 10. Завршетак програма.

Конвергенција се у овом програму постиже методом итерација.

Описани програм омогућава израчунавање дискретних вредности Ω_a и Ω_b за сваку од расположивих температура у области $T_r < 1$. У случајевима када експериментални подаци засићених чистих течности ($P-V^L-T$) за разматрану температуру нису доступни, потребно је наћи температурну зависност Ω_a и Ω_b , па затим из добијених аналитичких израза тражити одговарајуће вредности за параметре.

Параметри Ω_a и Ω_b су у овом раду корелисани следећим једначинама:

$$\Omega = C_0 + (C_1/T_r) + (C_2/T_r^2) + (C_3/T_r^3) \quad (11)$$

$$\Omega = (C_0/T_r) + (C_1/T_r^2) + (C_2/T_r^3) + (C_3/T_r^6) \quad (12)$$

$$\Omega = C_0 T_r + C_1 T_r^2 + C_2 T_r^3 + C_3 T_r^6 \quad (13)$$

$$\Omega = C_0 + C_1(1 - T_r) + C_2(1 - T_r)^{1/3} + C_3(1 - T_r)^{2/3} \quad (14)$$

$$\Omega = C_0 + C_1 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) + C_2 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right)^{1/3} + C_3 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right)^{2/3} \quad (15)$$

$$\Omega = C_0 + \frac{C_1}{1 - T_r} + \frac{C_2}{(1 - T_r)^2} + \frac{C_3}{(1 - T_r)^3} \quad (16)$$

$$\Omega = \sum_{i=0}^n C_i T_r^i \quad (17)$$

Коефицијенти $C_0, C_1, \dots, C_n$ у једначинама (11)–(17) се могу одредити методом најмањих квадрата.

РЕЗУЛТАТИ

Да би утврдило какав је утицај температурно зависних параметара Ω_a и Ω_b , одређених по Joffe-Zudkevitch-евој методи, на предсказивање параметара равнотеже пара — течност под изотермским условима, за анализу је изабран систем етан — угљендиоксид. Основни физички параметри чистих супстанци које формирају ову смешу дати су у табlici III.

ТАБЛИЦА III. Основни физичко-хемијски параметри етана и угљендиоксида²

Супстанција	$T_c(K)$	$P_c(kPa)$	$V_c(m^3/kmol)$	Z_c	ω
етан	305,4	4880	0,148	0,285	0,098
угљендиоксид	304,2	7380	0,094	0,274	0,225

Услови температуре и притиска, у оквиру којих су извршена сва израчунавања, дати су у табlici IV.

ТАБЛИЦА IV. Основни литературни равнотежни подаци пара-течност система етан-угљендиоксид²¹

Број експерименталних података	Температура (K)	Опсег притиска (kPa)
11	223,16	552 — 902
12	243,16	1063 — 1737
11	263,16	1858 — 4995
13	283,16	2944 — 4995

Код ових чистих супстанција (етана и угљендиоксида) на располагању су били експериментални $P-V^L-T$ подаци засићених чистих течности²², али не и за температуре на којима се вршио прорачун равнотеже пара — течност бинарног система етан-угљендиоксид. Зато су прво одређене дискретне вредности $(\Omega_a)_{га\ell}$ и $(\Omega_b)_{га\ell}$ помоћу програма чији је блок дијаграм приказан на слици 1, а затим су добијени параметри корелисани у функцији температуре коришћењем једначина (11)–(17). Најбоље резултате, за поједине супстанције, дали су следећи изрази:

Етан

Ω_a — једначина (11): $C_0 = -0,8647 \cdot 10^{-6}$; $C_1 = 0,754028$;

$C_2 = -0,454252$; $C_3 = 0,091244$;

Ω_b — једначина (11): $C_0 = 0,2456 \cdot 10^{-7}$; $C_1 = 0,147317$;

$C_2 = -0,091245$; $C_3 = 0,019799$;

Угљендиоксид

Ω_a — једначина (11): $C_0 = 0,2445 \cdot 10^{-5}$; $C_1 = 0,670073$;

$C_2 = -0,336870$; $C_3 = 0,513962$;

Ω_b — једначина (16): $C_0 = 0,082246$; $C_1 = -0,6295 \cdot 10^{-3}$;

$C_2 = 0,2455 \cdot 10^{-4}$; $C_3 = -0,2887 \cdot 10^{-6}$;

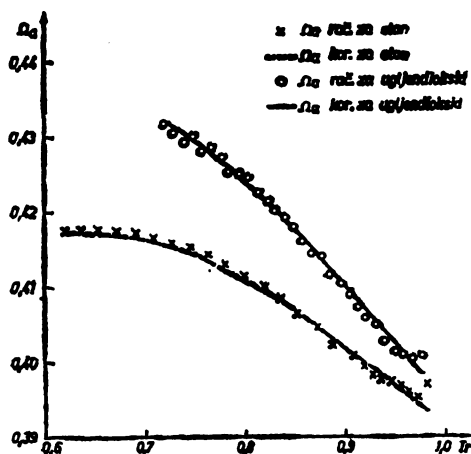
Корелисане вредности параметара, $(\Omega_a)_{кор}$ и $(\Omega_b)_{кор}$, етана и угљендиоксида добијене из једначина (11) и (16), за испитиване температуре смеша, дате су у табlici V.

ТАБЛИЦА V. Вредности параметара $(\Omega_a)_{кор}$ и $(\Omega_b)_{кор}$

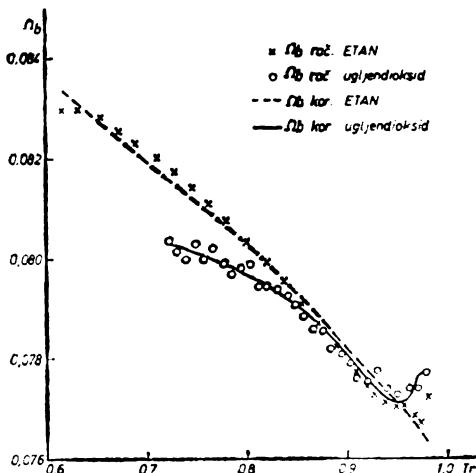
Супстанција	T(K)	$(\Omega_a)_{кор}$	$(\Omega_b)_{кор}$
етан	223,16	0,41502	0,08146
	243,16	0,41125	0,08032
	263,16	0,40589	0,07902
	283,16	0,39931	0,07758
угљендиоксид	223,16	0,43094	0,08021
	243,16	0,42392	0,07962
	263,16	0,41516	0,07881
	283,16	0,40534	0,07740

На сликама 2 и 3 су приказане зависности Ω_a и Ω_b етана и угљендиоксида од температуре. Са дијаграма се уочава да постоји задовољавајуће сла-

гање дискретних (гаџ) и корелисаних (кор) вредности бездимензионих параметара.



Слика 2. Израчунате и корелисане вредности параметара Ω_a за етан и угљендиоксид



Слика 3. Израчунате и корелисане вредности параметара Ω_b за етан и угљендиоксид

Детаљан опис директне методе предсказивања равнотежних података пара-течност вишеккомпонентних система, као и општи блок дијаграм одговарајућег програма за електронски рачунар, дати су у литератури⁵. У овоме раду су за прорачун коришћене три модификације Redlich-Kwong-ове једначине стања: Joffe-Zudkevitch (JZ)¹³, Kato-Chung-Lu (KCL)¹⁸ и Hamam-Chung-Elshayal-Lu (HCEL)¹⁹, које се међусобно разликују у начину одређивања параметара Ω_a и Ω_b чистих супстанција. У примени RK једначине на разматрану смешу употребљена су правила мешања (4) и (5) уз правило комбиновања:

$$a_{ij} = (1 - C_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{0.5} \quad (18)$$

Вредност интеракционе константе C_{ij} је одређена оптимизацијом¹ уз коришћење функције циља: $CF = |P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}|$.

Резултати рачунског одређивања равнотежног састава парне фазе и укупног притиска за систем етан(1) — угљендиоксид(2) приказани су у табели VI, где су израчунате вредности по методи JZ упоређене са оним до-

ТАБЛИЦА VI. Резултати предсказивања изотермске равнотеже пара-течност система етан(1)-угљендиоксид(2) по појединим моделима RK једначине стања

Модел	T(K)	Δy_1	$\Delta K_1\%$	$\Delta P\%$	C_{12}
JZ	223,16	0,0091	2,79	0,90	0,13340
KCL	223,16	0,0130	4,34	0,90	0,14837
HCEL	223,16	0,0108	3,42	1,00	0,13318
JZ	243,16	0,0059	1,79	0,38	0,12897
KCL	243,16	0,0078	2,90	0,59	0,14413
HCEL	243,16	0,0076	2,72	0,47	0,13168

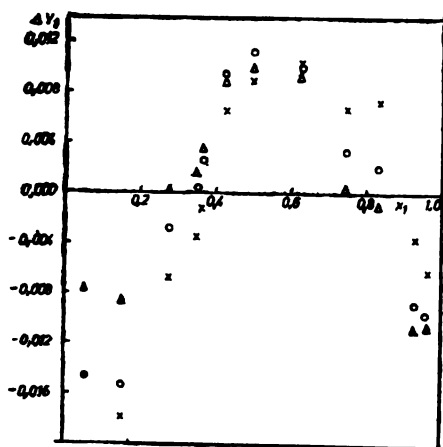
JZ	263,16	0,0048	1,35	0,50	0,12979
KCL	263,16	0,0043	1,51	0,40	0,14118
HCEL	263,16	0,0066	2,39	0,35	0,13435
JZ	283,16	0,0090	3,84	0,31	0,13426
KCL	283,16	0,0054	2,60	0,49	0,13737
HCEL	283,16	0,0097	4,15	0,34	0,13437

Укупно одступање	Δy_1	$\Delta K_1\%$	$\Delta P\%$
JZ	0,0072	2,49	0,51
KCL	0,0076	2,83	0,59
HCEL	0,0087	3,20	0,53

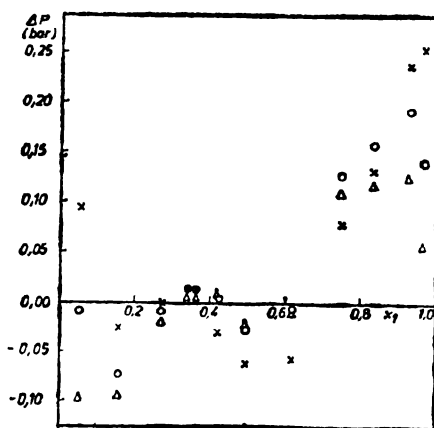
$$\Delta y_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{1, \text{exp}} - y_{1, \text{rad}}|_t$$

$$\Delta K_1\% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|K_{1, \text{exp}} - K_{1, \text{rad}}|_t}{K_{1, \text{exp}}}$$

$$\Delta P\% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|P_{\text{exp}} - P_{\text{rad}}|_t}{P_{\text{exp}}}$$



Слика 4. Одступање у равнотежном саставу (Δy_1) за систем етан(1)-угљендиоксид(2) преко модификација RK једначине стања



Слика 5. Одступање у равнотежном притиску (ΔP) за систем етан(1)-угљендиоксид(2) преко модификација RK једначине стања

$$\Delta y_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{1, \text{exp}} - y_{1, \text{rad}}|_t; \Delta P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |P_{\text{exp}} - P_{\text{rad}}|_t$$

Δ — Ω_a и Ω_b одређени по методи Joffe-Zudkevitch
 $\times$ — Ω_a и Ω_b одређени по методи Kato-Chung-Lu
 o — Ω_a и Ω_b израчунати по методи Hamam-Chung-Elshayal-Lu

бијеним преко KCL и HCEL⁵. Из таблице се види да су, за све три модификације, резултати приближно истог квалитета, с тим што је на најнижим температурама (као и у односу на укупна одступања) нешто боља JZ. На сликама 4 и 5 су приказана одступања у равнотежном саставу (Δu_1) и притиску (ΔP) за систем етан(1) — угљендиоксид(2) на температури 243,16 K.

Израду овог рада финансирали су Заједница науке Србије и Технолошко-металуршки факултет из Београда, на чему се аутори захваљују.

ОЗНАКЕ

- C_{ij} — интеракциона константа
 K — равнотежни однос пара-течност
 K_{ij} — интеракциона константа
 P — притисак
 R — универзална гасна константа
 T — апсолутна термодинамичка температура
 V — моларна запремина
 Z — коефицијент стишљивости
 a — параметар Redlich-Kwong-ове једначине стања
 b — параметар Redlich-Kwong-ове једначине стања
 x — моларни удео компоненте у течnoj фази
 y — моларни удео компоненте у парној фази
 α — параметар у Soave-овој једначини
 ω — фактор ацентричности
 Ω_a, Ω_b — бездимензиони параметри Redlich-Kwong-ове једначине стања
 ϕ — коефицијент фугацитета

Доњи индекс:

- c — критична величина
 i, j — ознака за компоненту
 r — редукована величина
 s — засићена фаза
 exp — експериментална вредност
 $calc$ — израчуната вредност

Горњи индекс:

- L — течност
 V — пара

SUMMARY

VAPOUR – LIQUID EQUILIBRIUM PREDICTION OF THE ETHANE – CARBON DIOXIDE SYSTEM IN THE 223 TO 283 K INTERVAL USING THE DIRECT METHOD

SLOBODAN ŠERBANOVIĆ, OLGA ŠIPOVAC and BOJAN ĐORĐEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

The vapour-liquid equilibrium prediction is performed for the ethane-carbon dioxide system at 223.16, 243.16, 263.16 and 283.16 K using the Redlich-Kwong equation of state (direct method). The dimensionless parameters Ω_a and Ω_b for ethane and carbon dioxide are determined by means of the Joffe-Zudkevitch method, and the temperature dependent parameters are given by suitable correlations. The obtained results show that this approach is correct.

(Received 24 March 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Redlich, J. Kwong, *Chem. Rev.* **44**, 233 (1949)
2. R. Reid, J. Prausnitz, T. Sherwood, „*The Properties of Gases and Liquids*”, McGraw-Hill Book Co., New York 1977
3. H. Hederer, S. Peter, H. Wenzel, *Chem. Eng. J.* **11**, 183 (1976)
4. J. Martin, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **18**, 81 (1979)
5. С. Шербановић. Докторска дисертација, Универзитет у Београду, Београд. 1981
6. J. Prausnitz, P. Chueh, „*Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1968
7. J. Chaudron, L. Asselineau, H. Renon, *Chem. Eng. Sci.* **28**, 839, 1991 (1973)
8. J. Estes, P. Tully, *A. I. Ch. E. J.* **13**, 192 (1967)
9. U. Plöcker, H. Knapp, J. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process. Design Develop.* **17**, 325 (1978)
10. L. Oellrich, U. Plöcker, J. Prausnitz, H. Knapp, *Chem. Ing. Tech.* **49**, 955 (1977)
11. G. Wilson, *Advan. Cryog. Eng.* **9**, 168 (1964)
12. D. Zudkevitch, J. Joffe, *A. I. Ch. E. J.* **16**, 112 (1970)
13. J. Joffe, G. Schroeder, D. Zudkevitch, *Ibid.* **16**, 496 (1970)
14. W. Vogl, K. Hall, *Ibid.* **16**, 1103 (1970)
15. H. Wenzel, S. Peter, *Chem. Ing. Tech.* **43**, 623 (1971)
16. G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1197 (1972)
17. M. Kato, W. Chung, B. Lu, *Can. J. Chem. Eng.* **54**, 441 (1976)
18. M. Kato, W. Chung, B. Lu, *Ibid.* **55**, 701 (1977)
19. S. Hamam, W. Chung, I. Elshyal, B. Lu, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* **16**, 51 (1977)
20. M. Graboski, T. Daubert, *Ibid.* **17**, 443 (1978)
21. A. Fredenslund, J. Mollerup, *J. C. S. Faraday I.*, **70**, 1653 (1974)
22. L. Canjar, F. Manning, „*Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases*”, Gulf, Houston 1967.

MATHEMATICAL MODEL OF CHALCOPYRITE LEACHING

ALEKSANDAR N. GRIZO, FILIMENA A. POPOSKA

Faculty of Technology, University of Skopje, YU-91000 Skopje, Yugoslavia

and

GORDANA POPOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 5 April 1982)

The influence of pH and temperature on the leaching kinetics of copper from low grade chalcopryrite ore was investigated in sulphuric acid solution. According to the obtained results a mathematical model was developed expressing the quantity of leached copper as a function of the concentration of the solvent, the temperature and the pH of the solution.

Several mathematical models describing the kinetics of copper leaching from low grade copper sulphide ores appeared in the last years¹⁻⁶. All of them were first mathematically formulated and then proved. They contain different kinds of parameters, having the aim to enable the best possible description of the leaching kinetics. Most of them do not give the exact dependence of the leaching rate as a function of the concentration of the solvent. Some of the models show very good agreement with the experimental results for the investigated system.

Therefore the aim of this work was to develop a model for leaching of copper from low grade chalcopryrite ore based on the experimental determination of the dependence of rate of copper leaching as a function of the concentration of the solvent, the temperature and the pH of the solution.

EXPERIMENTAL AND DISCUSSION

The investigations were carried out with ore particles of -0.1 mm. The average chemical analysis of the investigated ore fraction is shown in Table I.

The copper mineralization was mainly represented by chalcopryrite. Iron was present as pyrite and oxides. The ratio of pyrite to chalcopryrite was 2.0 by weight.

The investigations were carried out with agitation in vessels shown in Fig. 1.

During the experiments samples were taken out for analysis. By the end of each experiment the chemical and mineralogical analyses of the residue were carried out.

TABLE I. Average chemical analysis of the investigated ore fraction in weight %.

SiO ₂	Cu	Al ₂ O ₃	Fe ³⁺	Fe ²⁺	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S
56.47	0.40	13.27	4.18	3.75	4.15	3.50	2.15	4.10	2.48

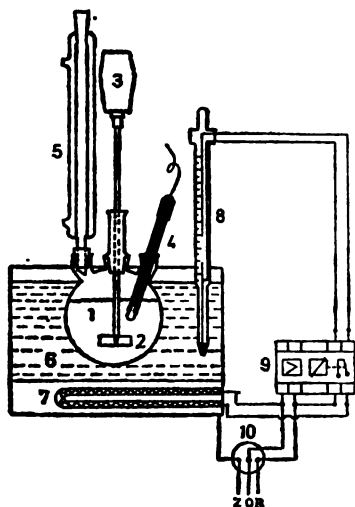


Fig. 1. The reaction vessel: 1. Glass reaction vessel, 2. Impeller, 3. Motor, 4. Electrode, 5. Condenser, 6. Thermostat, 7. Heater, 8. Contact thermometer, 9. Relay, 10. Plug connection.

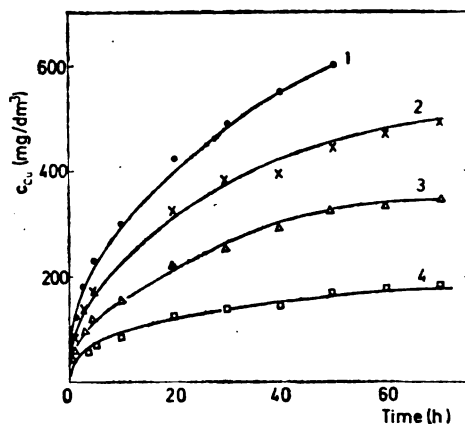


Fig. 2. Influence of temperature on the rate of copper leaching. pH = 1.7. Temperatures (°C): 1—90, 2—70, 3—50, 4—25.

Representative curves showing the time dependence of the copper concentration on temperature at pH of 1.7 are shown in Fig. 2. Similar dependences were obtained for pH values of the solution: 1.0, 1.3, 2.0 and 2.4.

From such data it is apparent that with increase of the temperature and decrease of pH of the solution, the leached quantity of copper increases.

In all cases leaching occurs in two periods which could be expressed by the same power function having the form:

$$c_{\text{Cu}} = at^b \quad (1)$$

where: c_{Cu} — concentration of copper in the solution, t — time, a and b — empirical constants.

The values of the exponent b of the function (1) in both periods show mixed kinetics⁷⁻⁹.

The leaching rate of chalcopyrite in the beginning is shown in Fig. 3. The leaching rate was obtained from the slope of the curves shown in Fig. 2, as well as from similar data obtained for different pH values. From the slope of the straight lines (Fig. 3) it is evident that the leaching rate, independent of the temperature, is a half-order function of the concentration of H⁺ ions.

With the addition of ferric sulphate ranging from 0.1 to 0.4 mol/dm³, compared with the experiments carried out without addition of ferric sulphate, it

was possible to determine the rate of copper leaching as a function of the concentration of the ferric ions. According to the obtained results the leaching rate as

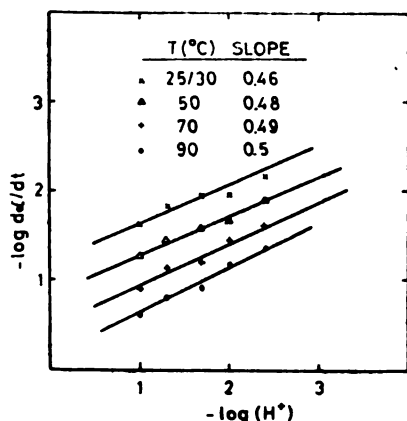


Fig. 3. Plot of $\log$ (initial rate) vs. $\log [H^+]$ showing the temperature effect.

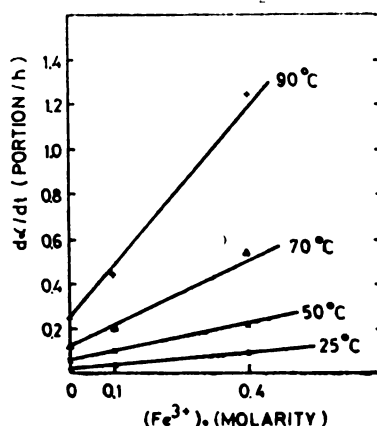


Fig. 4. Plot of initial rate vs. molarity of added Fe^{3+} at different temperatures.

a function of the added ferric sulphate, in the beginning, is plotted in Fig. 4. The obtained dependence is a first-order function.

As the reaction progresses, higher quantities of iron appear in the solution arising from the ore. However, independent of the added quantity of ferric iron, it is shown that the rate of leaching in the second period is not dependent on the quantity of ferric iron present in the solution. From Fig. 5 it can be seen that even the smallest concentration of ferric ions is sufficient for the oxidation processes. The rate of leaching in Fig. 5 is presented by the parabolic constant k_p of the second period of leaching⁷⁻⁹.

It has been found out that the ratio of the concentration of ferric iron and copper, certain time after the beginning, i. e. in the second period of leaching, reaches a constant value which is dependent on the pH. Accordingly, it could be concluded that in the solution exist a concentration of ferric ions above which they have no influence on the kinetics of leaching. The activity of the ferric ions above this concentration shows also a constant value. This leads to the conclusion that this concentration is competent for determining the time dependence of the leaching rate. This concentration could be expressed as

$$[Fe^{3+}]_0 = 1.789 \times 10^{-3} [H^+]^{0.5} \text{ (mol/cm}^3\text{)}. \quad (2)$$

The apparent energy of activation of the system shows a dependence on the pH only in the first period of leaching, as it can be seen from Table II. The values of the activation energy are in the region of diffusion control of the process.

The temperature dependence of the surface rate constant k_s and diffusion coefficient D were determined according to the data of Table II, i. e. from corresponding Arrhenius plots.

By formulating the model, according to the obtained experimental results, some assumptions were adopted as follows:

TABLE II. Dependence of the apparent energy of activation on pH.

pH		1.0	1.3	1.7	2.0	2.4
E_a	1st period	43.0	36.9	33.1	29.7	26.2
(kJ/mol)	2nd period	32.7	31.5	30.8	30.3	30.3

MODEL OF LEACHING

- a) the investigated particle size of ore (-0.1 mm) enables the grains of chalcopyrite to be presented as individual particles;
 b) the dissolution is due to both H^+ ions and Fe^{3+} ions arising from the ore;
 c) the kinetics of leaching is characterized by diffusion of the solvent to the mineral surface and by chemical reaction on the surface;
 d) the reaction zone moves toward the interior of the chalcopyrite particle, and the overall volume of the chalcopyrite particles is decreasing with time;
 e) the mass transfer could be assumed as quasi-steady state.

According to the first Fick law, the rate of diffusion could be expressed as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A_2 r^2}{\sigma \rho_0 V_3 r_0^3} D \frac{d[Fe^{3+}]}{dr} \quad (3)$$

According to the experimental results, the rate of chemical reaction could be expressed as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A_2 r^2}{\sigma \rho_0 V_3 r_0^3} k_s [Fe^{3+}]_s [H^+]_s^{0.5} \quad (4)$$

where: t — time (s), α — fraction of copper extracted, r — radius of unleached part of chalcopyrite particle in time t (cm), r_0 — radius of chalcopyrite particle in time $t = 0$ (cm), D — diffusion coefficient of the ferric ions (cm^2/s), k_s — surface reaction rate constant ($cm^{2.5} mol^{-0.5} s^{-1}$), σ — stoichiometry factor, ρ_0 — molar density of chalcopyrite (mol/cm^3), $[Fe^{3+}]_s$ — concentration of ferric ions on the surface of the chalcopyrite particle (mol/cm^3), $[Fe^{3+}]$ — concentration of ferric ions in the diffusion layer in time t (mol/cm^3), $[H^+]$ — concentration of hydrogen ions on the surface of the chalcopyrite particle (mol/cm^3), and A_2 and V_3 geometry factors.

For quasi-steady conditions, eq. (3) could be integrated. Combining the so obtained expression with eq. (4), an equation was obtained describing the rate of chalcopyrite leaching in terms of known concentration:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A_2 [Fe^{3+}]_0}{\sigma \rho_0 V_3 r_0^3 \frac{1}{r^2 k_s [H^+]^{0.5}} + \frac{1}{D} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)} \quad (5)$$

In the last equation appear α and r as two time dependent variables. A correlation between these variables is given by the expression^{1,5}:

$$\alpha = 1 - (r/r_0)^3 \quad (6)$$

The particle size diminishes with time. But assuming that the products of the reaction do not replace the earlier volume of the particle, then the ratio of the volumes of products and reactants can be expressed as⁵:

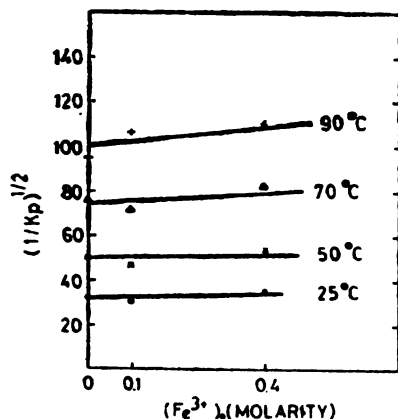


Fig. 5. Plot of rate constants in the second period vs. molarity of added Fe^{3+} at different temperatures.

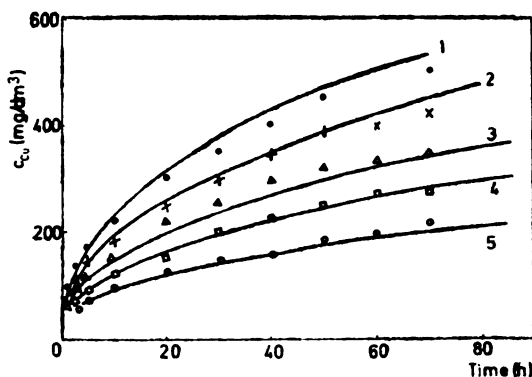


Fig. 6. Dependence $c_{Cu} = f(t)$ calculated by eq. (11). Effect of pH. Temperature 50°C. pH values: 1-1.0, 2-1.3, 3-1.7, 4-2.0, 5-2.4.

$$z = (R^3 - r^3)/(r_0^3 - r^3) \quad (7)$$

where R is the radius of the entire particle at any time t .

The ratio of geometry factors may be expressed as²

$$A_2/V_3 = 3/\varphi \quad (8)$$

where φ is a sphericity factor.

As the competent concentrations of ferric ions in the solution are higher than 10^{-2} mol/dm³ (eq. 2), it was necessary to include in the model also the main activity of the ferric ions in the solution (γ). With those components, eq. (5) obtains the form:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3\gamma [Fe^{3+}]_0}{\sigma \rho_0 \varphi r_0 \left\{ \frac{1}{k_s [H^+]^{0.5} (1-\alpha)^{2/3}} + \frac{r_0}{D} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{2/3}} - \frac{1}{[1+(z-1)\alpha]^{1/3}} \right] \right\}} \quad (9)$$

The above equation which describes the rate of chalcopryrite leaching contains measurable quantities.

To prove the validity of the above equation as model for leaching, the determination of the above mentioned quantities was necessary.

Assuming that only k_s and D show a significant dependence on temperature, their temperature dependence was determined according to the experimental results, as already mentioned. This could be expressed by the following dependences:

$$k_s = 258.7 \exp(-3850/T) \text{ and } D = 1.092 \times 10^{-5} \exp(-3850/T). \quad (10)$$

Now, eq. (9) describing the rate of chalcopryrite dissolution becomes:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{56,391 [\text{Fe}^{3+}]_0 \exp(-3850/T)}{r_0 \left\{ \frac{1}{258.7 [\text{H}^+]^{0.5} (1-\alpha)^{2/3}} + \frac{r_0}{1.092 \times 10^{-5} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/3}} - \frac{1}{(1-0.2\alpha)^{1/3}} \right]} \right\}} \quad (11)$$

TABLE III. Values of the constants involved in eq. (9)

pH	r_0 ($\text{cm} \times 10^4$)	ρ_0 (mol/cm^3)	σ	z	φ	γ_{Fe}	$k_a \times 10^3$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D \times 10^{11}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
1.0	7.08	0.0228	8	0.8	0.63	0.6	0.710	0.314
1.3	7.08	0.0228	8	0.8	0.63	0.6	0.707	0.278
1.7	7.08	0.0228	8	0.8	0.63	0.6	0.690	0.293
2.0	7.08	0.0228	8	0.8	0.63	0.6	0.830	0.253
2.4	7.08	0.0228	8	0.8	0.63	0.6	0.687	0.274

Figure 6 is a representative one for the calculated curves according to the pH of the solution at 50°. Similar results were obtained for the temperatures of 25, 70 and 90°. In Fig. 6 the points represent the experimental results, while the solid lines are calculated.

Differences between the calculated and experimental results appear in positive and negative senses. This shows that eq. (9) describes well the kinetics of chalcopyrite leaching.

Accordingly, a conclusion arises that a successful model is obtained for chalcopyrite leaching from low grade ore. Using the above batch leaching model, elements were obtained which were used for establishing a model for dump leaching.

ИЗВОД

МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ ЗА ЛУЖЕЊЕ ХАЛКОПИРИТА

АЛЕКСАНДАР Н. ГРИЗО, ФИЛИМЕНА А. ПОПОСКА

Институт за хемијско и контролно инжењерство, Технолошки факултет, 91000 Скопје

и

ГОРДАНА ПОПОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 11001 Београд

Испитан је утицај pH средине и температуре на кинетику лужења бакра из халкопиритне руде у сумпорнокиселој средини. На основу добијених резултата изведен је математички модел који приказује количину излуженог бакра у функцији концентрације растварача, температуре и pH средине. Испитивања су вршена у суду са мешалицом (слика 1). За испитивања је коришћена фракција руде ($-0,1 \text{ mm}$) чији средњи хемијски састав је дат на табели I. Показано је да пораст температуре, као и смањење pH вредности утичу на повећање количине издвојеног бакра. У свим случајевима лужење се одвија у два периода који могу бити описани изразом (1). Брзина лужења, независно од температуре, функција је половиноског реда у односу на концентрацију водоничних јона, односно функција је првог реда у односу на концентрацију фери-јона. У другом периоду брзина лужења је независна од присутне количине фери-јона у раствору. Утврђено је да однос концентрације фери-јона и бакра у другом периоду лужења постиже константну вредност зависно од pH средине, из чега се може закључити да постоји гранична концентрација фери-јона изнад које они немају утицаја на кинетику. Активност фери-јона изнад ове концентрације показује константну вредност (израз (2)). Вредности привидне активационе енергије у

зависности од рН средине (табела II) указују на дифузиону контролу процеса. Формулација математичког модела заснована је на претпоставкама и чињеницама произишлим из експерименталних резултата. Изведени математички модел приказан је изразом (9). Израчунате вредности константи из једначине (9) приказане су на табели III. Изразом (11) представљен је модел који у себи укључује зависност константе брзине реакције и дифузионог коефицијента од температуре. Приказани модел показује добру сагласност са експерименталним резултатима (слика 6).

(Примљено 5. априла 1982)

REFERENCES

1. R. W. Bartlett, „A combined pore diffusion and chalcopryrite dissolution kinetics model for in-situ leaching of a fragmented copper porphyry”, *Int. Symp. on Hydrometall.*, AIME, New York 1973
2. R. J. Roman, B. R. Benner, G. W. Becker, *Trans. Soc. Min. Eng. AIME* **256**, 247 (1974)
3. R. L. Braun, A. E. Lewis, M. E. Wadsworth, *Met. Trans.* **5**, 1717 (1974)
4. L. M. Cathles, J. A. Apps, *Ibid.* **6**, 617 (1975)
5. J. W. Braithwaite, M. E. Wadsworth, „Oxidation of chalcopryrite under simulated conditions of deep solution mining”, *Int. Symp. on Copper Extraction and Refining*, Las Vegas, Nevada 22–24 Feb. 1976
6. M. E. Wadsworth, *Rate Processes Extr. Metall.* 133–86, 241–4 (1979)
7. J. P. Baur, H. L. Gibbs, M. E. Wadsworth, „Initial stage sulfuric acid leaching kinetics of chalcopryrite using radiochemical techniques” *Annual Meeting*, San Francisco, Feb. 1972
8. A. N. Grizo, F. A. Poposka, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 47 (1978)
9. A. N. Grizo, F. A. Poposka, „Uticaj temperature, pH-sredine i oksidacionog sredstva na kinetiku luženja bakra iz halkopiritne rude”, *XII Oktobarsko savetovanje rudara i metalurga*, Bor 1980, Saopštenja II, p. 365.

СПЕКТРОХЕМИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ НЕКИХ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛА У ПШЕНИЦИ И ПРОИЗВОДИМА ОД ПШЕНИЦЕ

ЈЕЛЕНА С. ДОБРОСАВЉЕВИЋ, ВЕРИЦА Г. АНТОНИЈЕВИЋ
и МОМИР МАРИНКОВИЋ

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, п.бр. 522, 11001 Београд

(Примљено 23. априла 1982)

Описана је спектрохемијска метода стабилизованог лука за одређивање садржаја токсичних метала арсена, кадмијума, олова, бакра и цинка у неким узорцима пшенице и производима од пшенице. Резултати испитивања су показали да су средње вредности садржаја наведених токсичних метала, изражене у $\mu\text{g/g}$ у испитиваним узорцима следеће: пшеница (As — 0,23; Cd — 0,22, Pb — 3,16, Cu — 7,6, Zn — 27,1), бело брашно (As — 0,16, Cd — 0,11, Pb — 0,66, Cu — 2,9, Zn — 7,7), мекиње (As — 0,35, Cd — 0,36, Pb — 5,9, Cu — 14,4, Zn — 42,3), бели хлеб (As — 0,08, Cd — 0,12, Pb — 1,8, Cu — 5,3, Zn — 15,0).

За одређивање бакра, цинка, олова и кадмијума у органским материјалима најчешће се користе методе атомске апсорпције¹⁻⁴, а за одређивање арсена — спектрофотометријска метода⁵. У новије време за одређивање минералних састојака у органским материјалима све чешће се користе емисионо спектрохемијске методе, као што су стабилизовани лук и индуктивно спрегнута плазма. У раду⁶ су изложени резултати одређивања металних конституената у воћном соку при паралелном коришћењу метода атомске апсорпције и емисионе спектроскопије. Из упоређења која се у раду наводе види се да постоје разлике између метода у погледу брзине, прецизности, детекционе границе, међутим у погледу добијених аналитичких резултата постигнуто је задовољавајуће слагање између метода.

С обзиром на наше претходно позитивно искуство у примени стабилизованог лука за анализу разблажених водених раствора⁷⁻⁸, одлучили смо да искористимо овај извор за један практичан проблем као што је одређивање токсичних метала у пшеници и њеним производима.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Припрема узорака. Одмерке од 30 g узорака пшенице и њених производа суше се на 120° до константне тежине. Да би се органски материјал разорио, осушени узорци тежине од 25 g се жаре око 48 часова на температури која је постепено подизана до 600°. Добијени пепео раствара се благим загревањем у 5 ml разблажене (1:1) соне киселине. После цеђења раствор се пребаци у нормални суд запремине 25 ml у који се дода 1 ml 12,5% раствора калијум-хлорида и воде до 25 ml.

Припрема стандардних раствора. Направљена је серија од четири стандардна раствора у 0,5% калијум-хлориду са концентрацијом арсена, олова, кадмијума, бакра и цинка према табели I.

Апаратура и услови рада. Раствори испитиваних узорака, као и стандардни раствори анализирају се у стабилизованом луку користећи следећу апаратуру: спектрограф PGS-2 фирме Carl Zeiss, Jena, који је коришћен као монохроматор уз фотоелектричну детекцију

ТАБЛИЦА I TABLE
Стандардни раствори — Standard solutions

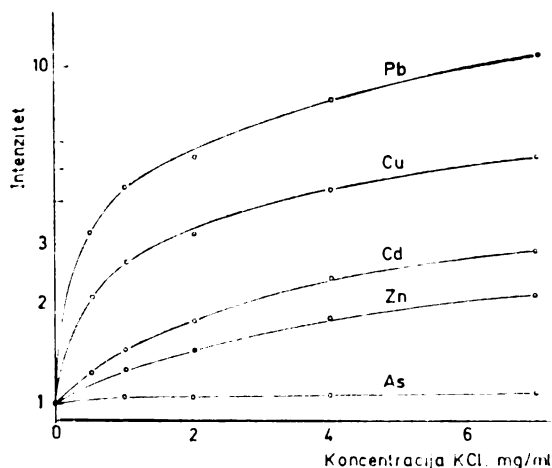
Елемент Element	Концентрација, $\mu\text{g/ml}$ — Concentration, $\mu\text{g/ml}$ Стандардни раствор, бр. — Standard solution, No			
	1	2	3	4
As	0,1	0,5	1,0	
Pb	0,5	1,0	2,0	
Cd	0,05	0,1	0,5	1,0
Cu	1,0	2,0	5,0	10,0
Zn	1,0	5,0	10,0	30,0

спектра са фотомултипликатором и потенциометријским писачем. Коришћена је дифракциона решетка од 600 уреза/mm у вишим спектралним редовима: за одређивање цинка (481,053 nm) и олова V ред, бакра VIII ред, арсена и кадмијума XI ред. Реципрочна вредност линеарне дисперзије при раду у наведеним спектралним редовима износи од 0,105 nm/mm (за V ред) до 0,048 nm/mm (за XI ред). Коришћена је конструкција лучног извора са хоризонталним лучним стубом у који се уводи аеросол испитиваног раствора у струји аргона. Лук се напаја једносмерном струјом од 220 V и 6 A.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Код примене стабилизованог лука као извора за побуђивање елемената које смо одређивали, испитивали смо дејство разних фактора који знатно утичу на интензитет атомске емисије у луку.

Присуство калијум-хлорида за елементе са нижим енергијама побуђивања чини да се интензитети спектралних линија знатно повећавају, као код олова за фактор 10 и бакра за фактор 5 код концентрације калијум-хлорида



Слика 1 Figure
Криве зависности интензитета линија од концентрације калијум-хлорида у распрашеном раствору. Таласне дужине линија дате су у табlici II.

од 7 mg/ml, као што се види са слике 1. За елементе са вишим енергијама побуђивања утицај калијум-хлорида је знатно слабији, а код арсена занемарљив.

Максималан интензитет емисије за изабране линије за поједине елементе постигнут је избором оптималног растојања од осе лука у радијалној расподели емисије у луку. У табlici II наведене су коришћене аналитичке

ТАБЛИЦА II TABLE

Неки подаци од интереса при одређивању Pb, Cu, Cd, Zn и As
Some relevant data for determination of Pb, Cu, Cd, Zn and As

Елемент Element	Аналитичка линија, nm Analytical line, nm	Енергија побу- ђивања, eV Excitation energy, eV	Радијус макс. интензитета, mm Radius of max. intensity, mm	Граница детек- ције, µg/ml Detection limit, µg/ml
Pb	405,782	4,38	1,7	0,015
Cu	327,396	3,78	1,3	0,004
Cd	228,802	5,41	1,6	0,06
Zn	213,856	5,80	1,5	0,01
Zn	481,053	6,66	1,5	0,2
As	228,812	6,77	0,5	0,15

линије, енергије побуђивања, радијуси максималне емисије и границе детекције. Границе детекције наведених елемената дате су за изабране оптималне радне услове и осим за арсен, ова метода спада у ред најосетљивијих метода за одређивање трагова елемената.

Садржај токсичних метала арсена, кадмијума, олова, бакра и цинка у узорцима пшенице (Р), брашна тип Т-500 (В), мекиња (М) и белог хлеба (Н), дат је у табlici III. Узорци од 1 до 3 су мешане сорте пшенице род 1980. године, а узорци од 4 до 7 су чисте високородне сорте пшенице (4-Дунав, 5-Либелула, 6-Новосадска рана, 7-Партизанка) рода 1981. године.

Из табlice III види се да је садржај свих испитиваних токсичних метала изузев арсена у брашну смањен у односу на полазну пшеницу. Садржај As у већини узорака брашна је такође смањен у односу на пшеницу, изузев у узорцима 1 и 3 у којима је једнак са садржајем у пшеници. У узорцима мекиња садржај Cu и Zn је повећан у односу на полазну пшеницу, што се односи и на садржаје Cd, Pb и As, изузев за узорке 4 (Cd), 5 (Pb) и 6 (As) у којима су садржаји наведених метала у мекињама нижи него у пшеници. У испитиваним узорцима хлеба садржај As, Cu и Zn је нижи од садржаја у полазној пшеници, што се односи и на садржај Pb изузев у узорку 4 и Cd у узорку 7.

Упоређење средњег садржаја токсичних метала арсена, кадмијума, олова, бакра и цинка у узорцима наше пшенице и њених производа и пшенице и њених производа са других подручја дат је у табlici IV.

Упоређујући средњи садржај токсичних метала у испитиваних седам узорака наше пшенице и њених производа са литературским вредностима према табlici IV може се закључити следеће:

- As — садржај у нашој пшеници је у границама наведеним у литератури;
- Cd — садржај у нашој пшеници, брашну и мекињама је већи од наведеног у литератури, док у хлебу одговара литературским вредностима;

ТАБЛИЦА III TABLE

Садржај арсена, кадмијума, олова, бакра и цинка у пшеници (P), брашну (B), мекнама (M) и хлебу (H)
 Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc content in wheat (P), flour (B), bran (M) and bread (H)

Узорак Sample	As				Cd				Pb				Concentration, $\mu\text{g/g}^*$				Cu				Zn			
	P B M H				P B M H				P B M H				P B M H				P B M H				P B M H			
	P	B	M	H	P	B	M	H	P	B	M	H	P	B	M	H	P	B	M	H	P	B	M	H
1	0,18	0,18	0,54		0,31	0,18	0,73		3,3	1,1	7,4		9,8	3,6	12,4		26,8	7,6	52,7		26,8	7,6	52,7	
2	0,37	0,17	0,43		0,27	0,23	0,60		2,4	0,8	7,9		5,7	3,1	12,1		23,7	5,0	39,7		23,7	5,0	39,7	
3	0,18	0,18	0,35		0,23	0,14	0,60		2,4	1,0	6,3		5,5	3,1	11,7		18,7	5,5	34,5		18,7	5,5	34,5	
4	0,23	0,12	0,34	0,05	0,38	0,06	0,13	0,09	0,92	0,71	3,2	1,9	9,2	3,3	17,0	6,9	36,6	8,3	12,5		36,6	8,3	12,5	
5	0,23	0,12	0,39	0,12	0,19	0,08	0,21	0,13	4,9	0,12	2,9	2,3	8,3	2,7	15,0	3,2	27,5	9,1	13,6		27,5	9,1	13,6	
6	0,28	0,23	0,22		0,13	0,05	0,13		4,0		9,3		6,8	2,5	13,9		23,3	8,3			23,3	8,3		
7	0,12	0,12	0,19	0,06	0,06	0,04	0,15	0,13	4,2	0,25	4,6	1,1	7,6	2,3	18,7	5,7	33,3	10,0	18,9		33,3	10,0	18,9	

* $\mu\text{g/g}$ суве материје за Cd, Pb, Cu и Zn; $\mu\text{g/g}$ свеже материје за As
 $\mu\text{g/g}$ dry basis for Cd, Pb, Cu and Zn; $\mu\text{g/g}$ fresh basis for As

ТАБЛИЦА IV TABLE

Средње вредности садржаја арсена, кадмијума, олова, бакра и цинка у пшеници и њеним производима са различитих подручја
 Mean arsenic, cadmium, lead, copper, and zinc content in the wheat and its products of different territories

Елемент Element	Садржај, Content,	μg/g* Узорак** Sample**	Подручје*** Territory***	Ref.
As	0,18±0,05	C	B	9
	0,23±0,07	P	S	овај рад — this work
	0,16±0,04	B	S	„ „
	0,08±0,03	H	S	„ „
	0,35±0,11	M	S	„ „
Cd	0,05	P	SW	10
	0,1 ±0,02	P	USA	11
	0,22±0,1	P	S	овај рад — this work
	0,033	B	SW	10
	0,05±0,01	B	USA	11
	0,11±0,07	B	S	овај рад — this work
	0,16	H	USA	11
	0,12±0,02	H	S	овај рад — this work
	0,148	M	SW	10
	0,36±0,24	M	S	овај рад — this work
Pb	1,0 ±0,61	P	USA	11
	3,2 ±1,2	P	S	овај рад — this work
	0,92±0,43	B	USA	11
	0,66±0,36	B	S	овај рад — this work
	4,01±0 29	H	USA	11
	1,8	H	S	овај рад — this work
Cu	5,9	M	S	„ „
	5,1±0 5	P	USA	11
	7,6±1,5	P	S	овај рад-this work
	1,9±0,2	B	USA	11
	2,9±0,4	B	S	овај рад-this work
	2,1±0,2	H	USA	11
	5,3±1,5	H	S	овај рад-this work
Zn	14,4±2,5	M	S	„ „
	24,0±4,5	P	USA	12
	27,1±5,7	P	S	овај рад-this work
	6,3±1,0	B	USA	12
	7,7±1,7	B	S	овај рад-this work
	8,9±0,5	H	USA	12
	15,0±2,8	H	S	овај рад-this work
	42,3±7,6	M	S	„ „

* μg/g суве материје за Cd, Pb, Cu и Zn; μg/g свеже материје за As

μg/g dry basis for Cd, Pb, Cu, and Zn; μg/g fresh basis for As

** C — цераље; P — пшеница; B — брашно; H — хлеб; M — меклице

C — cereal; P — wheat; B — flour; H — bread; M — bran

*** GB — Енглеска; S — Србија; SW — Шведска; USA — Северна Америка

GB — England; S — Serbia; SW — Sweden; USA — North America

Pb — садржај у нашој пшеници и хлебу је знатније увећан у односу на литературске вредности, док је у брашну нижи од литературских вредности;

Cu, Zn — садржај ових метала у нашим узорцима пшенице, брашна и хлеба је увећан у односу на литературске вредности.

SUMMARY

SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF SOME TOXIC METALS
IN WHEAT AND ITS PRODUCTS

JELENA S. DOBROSAVLJEVIĆ, VERICA G. ANTONIJEVIĆ and MOMIR MARINKOVIĆ

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

A spectrochemical method using the stabilized arc for determination of the contents of the toxic metals arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in some samples of wheat and its products is described. The results obtained showed that average contents of the corresponding toxic metals presented in $\mu\text{g/g}$ in the investigated samples are the following: wheat (As—0.23; Cd—0.22; Pb—3.16; Cu—7.6; Zn—27.1), white flour (As—0.16; Cd—0.11; Pb—0.66; Cu—2.9; Zn—7.7), bran (As—0.35; Cd—0.36; Pb—5.9; Cu—14.4; Zn—42.3), white bread (As—0.08; Cd—0.12; Pb—1.8; Cu—5.3; Zn—15.0).

(Received 23 April 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. Analytical Methods Committee, *Analyst* **96**, 741 (1971)
2. Analytical Methods Committee, *Ibid.* **98**, 458 (1973)
3. Analytical Methods Committee, *Ibid.* **100**, 899 (1975)
4. Analytical Methods Committee, *Ibid.* **100**, 761 (1975)
5. Analytical Methods Committee, *Ibid.* **100**, 54 (1975)
6. J. A. McHard, S. J. Foulk, S. Nikdel, A. H. Ulman, B. D. Pollard, J. D. Winefordner, *Anal. Chem.* **51**, 1613 (1979)
7. M. Marinković, B. Dimitrijević, *Spectrochim. Acta* **23 B**, 257 (1968)
8. M. Marinković, V. Antonijević, *Ibid.* **35 B**, 129 (1980)
9. E. I. Hamilton, M. J. Minski, *Sci. Total Environ.* **1**, 375 (1973)
10. L. Linman, A. Andersson, K. O. Nilsson, *Arch. Environ. Health* **27**, 45 (1973)
11. E. G. Zook, F. E. Greene, E. R. Morris, *Cereal Chem.* **47**, 720 (1970)
12. E. G. Zook, F. E. Greene, E. R. Morris, *Ibid.* **51**, 788 (1974).

NOTE — БЕЛЕШКА

PREPARATION AND PHOTOCHEMICAL ISOMERIZATION
OF 3-(2-FURYL)-2-PHENYLACRYLAMIDES

G. KARMINSKI-ZAMOLA, M. DUKIĆ and K. JAKOPIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 20, YU-41000 Zagreb, Yugoslavia

(Received 27 April 1982)

Abstract. It was shown that *Z*-3-(2-furyl)-2-phenylacrylanilide (Ib) and *Z*-3-(2-furyl)-2-phenylacryl-(4-chloro) anilide (IIb) can be conveniently prepared by photochemical isomerization of the corresponding *E* anilides (Ia and IIa).

*

As a part of our studies on the photochemistry of furan compounds^{1,2} we turned our attention to photochemical transformations of furylphenylacrylamides in solution. In the present work we wish to report on photochemically induced *trans*-*cis* isomerization of such amides. Syntheses give usually the more stable *E* isomer as the only product. A successful photochemical isomerization followed by appropriate

separation, seemed to be a useful method for preparing the *Z* isomer.

Several authors studied a photochemistry of acrylamides and their aryl derivatives. Cleveland and Chapman³ reported a nonoxidative cyclization of alkyl-substituted acrylanilides to alkyl substituted 3,4-dihydrocarbostryles, while Chapman and Adams⁴ reported the photocyclization of *E*-2-phenylcinnamamide and *E*-2-phenylcinnamanilide into the corresponding β -lactams. Sargent and Timmons⁵ obtained a good yield of phenanthrene derivatives by photocyclization of *E*-2-phenylcinnamamide in the presence of oxygen. It is worth to mention the results of Ogata and Matsumoto⁶ who reported the photocyclization of heteroaromatic acrylamide amines.

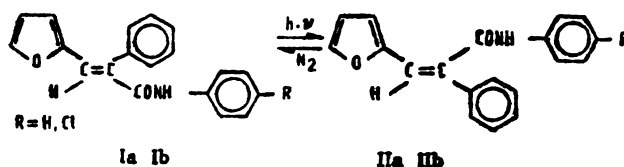


TABLE I. Analytical and spectral data for 3-(2-furyl)-2-phenylacrylanilides

No	R	Stereo- isomer	M. p. °C	Anal. C	Calc'd %		IR/cm ⁻¹		UV λ _{max} (log ε)
					H	%	C=C	C=O	
I a	H	E	110	78.88 78.59	5.23 5.07		1560	1620	322 (4.33) 226 (3.91) 202 (4.31)
I b	H	Z	143	78.88 79.02	5.23 4.97		1580	1660	322 (4.38) 229 (4.00) 201 (4.34)
II a	Cl	E	133	74.15 74.24	4.58 4.40		1600	1660	323 (4.30) 236 (4.20) 203 (4.51)
II b	Cl	Z	161.2	74.15 73.97	4.58 4.67		1580	1640	320 (3.92) 252 (3.88) 203 (4.11)

TABLE II. ^1H NMR Spectra of 3-(2-furyl)-2-phenylacrylanilides^{a)}

No	R	Isomer	Ethylenic	H ₃	H ₄	H ₄ + H _{arom.}	H _{NH}
I a	H	E	7.9 (s) 1H	5.80 (d, J = 6Hz) 1H	6.24 (q, J = 3Hz) 1H	6.94 — 7.64 (n) 6 H	8.1 (s) 1H
I b	H	Z	7.18 (s) 1H	5.70 (d, J = 6Hz) 1H	6.34 (q, J = 3Hz) 1H	7.25 — 7.80 (m) 6 H	8.3 (s) 1H
II a	Cl	E	7.68 (s) 1H	5.75 (d, J = 6Hz) 1H	6.35 (q, J = 3Hz) 1H	7.00 — 7.60 (m) 5 H	8.28 (s) 1H
II b	Cl	Z	6.95 (s) 1H		6.55 (q, J = 3 Hz) 1H	7.20 — 7.95 (m) 6 H ^b	9.80 (s) 1H

a) δ in ppm, b) Includes H₃ as well.

Irradiation of *E*-3-(2-furyl)-2-phenylacrylanilide (Ia) and *E*-3-(2-furyl)-2-phenylacryl-(4-chloro)anilide (Ib) (Fig. 1) in benzene solution through Pyrex glass, with a high-pressure mercury arc lamp, in a nitrogen atmosphere, at room temperature, afforded as photoproducts the corresponding *Z*-stereoisomers, (IIa) and (IIb). The products were separated on a silica gel column followed by crystallization. The products were characterized by elemental analyses, UV and IR spectra (Table I). The ^1H NMR spectra of the *E* and *Z* isomers (Table II) exhibit a significant difference in the

chemical shifts of ethylenic protons, similar to those observed with furylnaphthylacrylic acids⁷ and are of a great assistance and the main criterion in assigning the configuration. The ethylenic protons of *E* and *Z* isomers are recognized at δ 7.68–7.90 and δ 6.95–7.18.

It should be noted that, unlike the reported results of photochemical experiments with furylacrylanilides, we noted *trans*-isomerization only, and were able to isolate the *Z*-isomers only when the reaction was performed in absence of air. Under aerobic conditions the reactants decomposed completely.

EXPERIMENTAL

Melting points are uncorrected. IR spectra were taken on a Perkin-Elmer 137 Infracord spectrometer in KBr discs. The UV spectral data were obtained with a Perkin-Elmer 124 spectrophotometer in ethanol. The ^1H NMR spectra were recorded on a Varian A-60 Å and Varian EM-360 spectrometers. Chemical shifts are given in ppm (δ) with TMS as internal standard. Ultraviolet irradiations were performed using a water cooled immersion Original Hanau TQ-150 quartz high pressure mercury arc lamp.

E-3-(2-furyl)-2-phenylacrylanilide (Ia)

Anilide (Ia) was prepared by the known method⁸ from 15.5 g (0.066 mol) of *E*-3-(2-furyl)-2-phenylacryloylchloride⁹ and 6.1 g (0.066 mol) of aniline in 50 ml of 5% NaOH solution, m. p. 110°; yield 18.5 g (96%).

E-3-(2-furyl)-2-phenylacryl-(4-chloro)anilide (IIa)

Anilide (IIa) was prepared by the known method¹⁰ from 16.0 g (0.06 mol) of *E*-3-(2-furyl)-2-phenylacryloylchloride and 8.0 g (0.062 mol) of 4-chloroaniline in 20 ml of pyridine. The crude product was recrystallized from aq. ethanol (50%), m. p. 133°; yield 13.0 g (67%).

Z-3-(2-furyl)-2-phenylacrylanilide (Ib)

A solution of anilide (Ia) (1.25 g, 0.009 mol)

in benzene (650 ml) was placed in a pyrex immersion irradiation vessel. Nitrogen was bubbled through the solution. The solution was irradiated for 7 h. The solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was chromatographed on a silica gel column with benzene as an eluent. Product was recrystallized from methanol, m. p. 143°; yield 0.19 g (15%).

When the reaction was performed under the influence of air anilide (Ia) decomposed completely.

Z-3-(2-furyl)-2-phenylacryl-(4-chloro)anilide (IIb)

A solution of anilide (IIa) (2.0 g, 0.006 mol) in benzene (650 ml) was irradiated for 27 h. The solvent was evaporated and the residue chromatographed on a silica gel column with benzene as eluent. The product was recrystallized from methanol, m. p. 162–163°; yield 0.28 g (14%).

In the presence of air the anilide (IIa) decomposed.

*

Acknowledgements. The financial support of the Republic Fund for Scientific Work of Croatia is gratefully acknowledged.

I Z V O D

PRIPRAVA I FOTOKEMIJSKA IZOMERIZACIJA
3-(2-FURIL)-2-FENILAKRILAMIDA

G. KARMINSKI-ZAMOLA, M. DUKIĆ I K. JAKOPČIĆ

Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 41000 Zagreb

Opisana je fotokemijska izomerizacija *E*-3-(2-furil)-2-fenilakrilamida u odgovarajuće *Z* stereoizomere. Karakterizacija *E* i *Z* stereoizomera provedena je pomoću ^1H NMR spektro-

skopije. Nađeno je da *E* i *Z* stereoizomeri pokazuju značajnu razliku u kemijskom pomaku etilenskih protona.

(Primljeno 27. aprila 1982)

REFERENCES

1. G. Karminski — Zamola, K. Jakopčić, *Croat. Chem. Acta* **46**, 71 (1974)
2. G. Karminski — Zamola, K. Jakopčić, *Bull. Sci., Cons. Acad. RSF Yugosl. Sect. A* **21**, 134 (1976)
3. P. G. Cleveland, O. L. Chapman, *Chem. Comm.* 1065 (1967)
4. O. L. Chapman, W. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2333 (1968)
5. M. V. Sargent, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* 5544 (1964)
6. M. Ogata, H. Matsumoto, *Chem. Pharm. Bull.* **20**, 3364 (1972)
7. G. Karminski — Zamola, D. Palanović, K. Jakopčić, *Croat. Chem. Acta* **49**, 521 (1977)
8. E. Baum, *Ber.* **37**, 2949 (1904)
9. J. R. Willard, C. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2370 (1957)
10. N. Pravdić, V. Hahn, *Croat. Chem. Acta* **37**, 55 (1965).

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70.00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

Гласник Хемјског 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, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”, почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV
S. RADOSAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ
D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

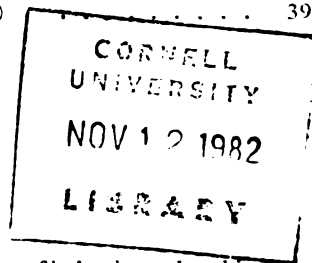
Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DEGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LOBENC, U. MIČOČ, A. MIK, M. MUŠKATIROVIĆ,
S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOHLJEKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ,
M. TENG-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAIGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*Г. С. Николић, М. Т. Соколов и М. Д. Мушкайиrowић: Одређивање индуктивних и анхимерно астирираних ефеката у ацетолизи циклохексенилметил и 2-циклохексенилметил брозилата	323
*В. Рек и М. Бравар: Утјецај физикалног стања на ултравиолетну деградацију поли-(винилалкохола)	331
*И. Табаковић и З. Грујић: Електрохемијска оксидација 1,5-дифенил-3-(4-хидроксикумаринил)-Δ ² -пиразолина	339
*Д. С. Веселиновић и Д. Л. Малешев: Одређивање константе дисоцијације монохидроксидбензен рН-метријском методом	347
*Т. Ф. Зафироулоос, С. П. Перлејес, М. Канелаки и А. Г. Галинос: Хинолинска једињења са мешаним комплексним халогенониселинама Zn(II), Cd(II) и Hg(II)	353
*В. И. Трефилов, Ј. В. Миљман, И. В. Гриднева, Д. П. Ускоковић и М. М. Ристић: Зависност механичких својстава крћих ковалентних кристала од структурних фактора	361
С. Шербаковић, О. Шиповић и Б. Ђорђевић: Предсказивање параметара равнотеже система стан — угљендиоксид директним методом у интервалу од 223 до 283K	369
*А. Н. Гризо, Ф. А. Попоска и Г. Поповић: Математички модел за лужење халкопирита	381
Ј. С. Добросављевић, В. Г. Антонијевић и М. Маринковић: Спектрохемијско одређивање неких токсичних метала у пшеници и производима од пшенице	389
*Г. Кармински-Замола, М. Дукић и К. Јакопић: Приправа и фотохемијска изомеризација 3-(2-фурил)-2-фенилакриламида (Белешка)	395

* На страном језику



CONTENTS

G. S. Nikolić, M. T. Sokolov and M. D. Muškatirović: Determination of inductive and anchimerically assisted effects in the acetolysis of cyclohexenylmethyl and 2-cyclohexenylethyl brosylates.	323
V. Rek and M. Bravar: Influence of the physical state on the ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol)	331
I. Tabaković and Z. Grujić: Electrochemical oxidation of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)-Δ ² -pyrazoline	339
D. S. Veselinović and D. L. Malešev: pH-Metric determination of dissociation constants of monohydroxybenzene	347
Th. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, M. Kanellaki and A. G. Galinos: Quinoline compounds of mixed complex haloacids of Zn(II), Cd(II) and Hg(II)	353
*V. I. Trefilov, Yu. V. Mil'man, I. V. Gridneva, D. P. Uskoković and M. M. Ristić: Dependence of mechanical properties of brittle covalent crystals on structure factors	361
**S. Šerbanović, O. Šipovac and B. Đorđević: Vapour — liquid equilibrium prediction of the ethane — carbon dioxide system in the 233 to 283 K interval using the direct method	369
A. N. Grizo, F. A. Poposka and G. Popović: Mathematical model of chalcopyrite leaching	381
**J. S. Dobrosavljević, V. G. Antonijević and M. Marinković: Spectrochemical determination of some toxic metals in wheat and its products	389
G. Karminski-Zamola, M. Dukić and J. Jakopčić: Preparation and isomerization of 3-(2-furyl)-2-phenylacrylamide (Note)	395

* In Russian, ** In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
 Штампана: ИИИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

SRPSKO
HEMISKO...

GHDBAX 47 (8) 399-452 (1982)
YU-ISSN 0017-0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК
ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА
BULLETIN БЕОГРАД
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
БЕОГРАД

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 8 NO



БЕОГРАД
1982

PHYSICAL SCIENCE
MAR 30 1983

Гласник Хемijsког друштва Београд је гласило Српског хемijsког друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетa у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шроикова штампана часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемijsког друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 дина. Уплате се мог 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, А. ДЕСНИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
Н. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНО-
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЈИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ,
М. ТЕНД-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАЦ, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШТЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемijsко друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

FERROCENE COMPOUNDS. X.* THERMODYNAMICS OF SUCCESSIVE ELECTRON TRANSFER IN SOME BRIDGED DIFERROCENYL DERIVATIVES

TIHOMIR SOLOMUN, IBRO TABAKOVIĆ** and VLADIMIR RAPIĆ

*Faculty of Technology, The Đuro Pucar Stari University, YU-78000 Banja Luka, and Faculty
of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, YU-41000 Zagreb, Yugoslavia*

(Received 27 May 1982)

Oxidation half-wave potentials of several bridged diferrocenyl derivatives (I—IV) were measured in a variety of the common organic solvents and at different temperatures. The technique employed was the rotating-disc platinum-electrode voltammetry. Electronic, structural and solvation contributions to the differences between the first and second half-wave potentials, as a measure of the interaction between the two ferrocene moieties, are discussed.

The mechanism by which electronic effects are transmitted from the ferricenium unit to the ferrocene in the mono-cation of bridged diferrocenyl derivatives, resulting in „two-waves” oxidation, remain unresolved despite numerous published works on the subject. These compounds became particularly interesting when the reported IR results for the related ferrocenyl-ferricenium picrate have been associated with the direct electron transfer between the two iron atoms in the 2⁺ and 3⁺ oxidation states^{1,2}. Nevertheless, it has been proposed, in several papers published recently, that in the bridged diferrocenol derivatives the differences between the first and second half-wave potential ($\Delta E_{1/2}$ values) are an indication of the electronic interaction between the two ferrocene moieties^{2,4}.

Furthermore, the voltammetric studies of the mono- and di-substituted ferrocene derivatives led to the suggestion that there seems to be no evidence for any marked contribution of steric effects to the electrochemical data^{5,6}. Bridged diferrocenyl derivatives of the type studied in this work, offer a range of steric requirements imposed on molecules.

We also hoped to assess the importance of solvation effects associated with the electron transfer processes, which were mostly neglected in the case of bridged diferrocenyl derivatives.

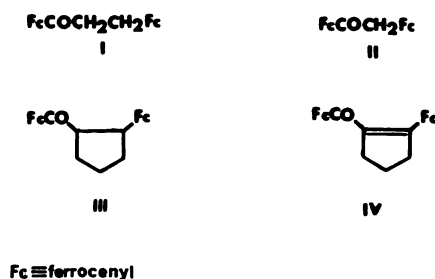
* Part IX: V. Rapić, I. Tabaković, B. Škundrić, and M. Lačan, *Croat. Chem. Acta*, **51** 333 (1978).

** Author to whom correspondence should be addressed (first listed address)

RESULTS AND DISCUSSION

Mixed valence compounds play an important role in biological, organic and inorganic reactions and exhibit interesting magnetic, electronic and optical properties⁷. Two types of interaction in bridged diferrocenyl compounds are proposed; namely, operating either through the ligand or *via* a direct, through space, metal-metal interaction. The potential difference separating two successive electron transfers between the electrode and the diferrocenyl molecule is determined by several factors. The coulombic interaction in the second oxidation stage should increase $\Delta E_{1/2}$, while electronic rearrangements like increase in conjugation should play an opposite role. Solvation effects should increase with the charge of the molecule and thus counteract the effect of coulombic repulsion.

All the compounds studied I—IV (Scheme 1) gave cyclic voltammograms composed of the two successive reversible one-electron oxidation waves. The criteria for reversible cyclic voltammograms ($E_{p_a} - E_{p_c}$ close to RT/F ; the peak current ratio i_{p_c}/i_{p_a} equal to 1.0; the current function $i_p/v^{1/2}$ constant) were found to be within the limits of experimental errors for both waves.



Scheme 1

RDE voltammograms show two single waves. The dependence of the two limiting currents on the square root of the rotation speed (in the range 100—3000 rpm) was linear at potentials corresponding to the plateau of the waves. The RDE data used in the analysis were the first sweep data collected at the scan rate of 30 mV/s. The background current obtained in the absence of the electroactive species were subtracted from the observed current before the computing procedure. The iR_u correction was computed using only the faradaic component rather than the total current. The conditions were such that the background was less than 5% of the limiting current. The $\Delta E_{1/2}$ ($\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^1 - E_{2/2}^2$) values

TABLE I. Values of half-wave potentials (mV) and ΔE_{H1} (mV) for compounds I—IV in ACN at 25°C

	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}$	ΔE_{H1}^a
Compound I	269.8	526.6	257	249
Compound II	288.4	554.7	266	255
Compound III	290.0	553.7	264	263 ^b
Compound IV	342.2	554.8	213	211 ^b

a) $\Delta E_H = \Delta E_{H1} - \beta \Delta \epsilon_s$. b) Estimated values based on the average value of β for I and II

were determined by the following computing procedure. Initial values of the two limiting currents were chosen together with a set of five points around each of the estimated $E_{1/2}$ value. The first limiting current was then varied by the linear least-squares program until the relation $(E_{\text{obs.}} - iR_u)$ vs. $\log(i/i_1 - i)$ was the nearest to the linear one. The $E_{1/2}$ value was then obtained as the intercept of the best least-squares line. The procedure was then applied to the second wave. In order to check the method, $\Delta E_{1/2}$ values for the compound III were calculated by the RDE and CLSV techniques. The results obtained by the two methods differed by less than 5 mV. On this basis, the uncertainty in $\Delta E_{1/2}$ is set to ± 5 mV.

Each ferrocenyl group in the bridged diferrocenyl derivatives (I—IV) is oxidized at a different potential. The more easily oxidized ferrocenyl moiety should be the one which appears to have higher electron density around the metal atom and cyclopentadienyl ring. Thus, the carbonyl attached ferrocenyl should oxidize at a higher potential than the alkyl attached one. This is in agreement with the oxidation potentials reported for 1,1-dimethylferrocene (230 mV) and 1-acetyl-1-ethylferrocene (660 mV)⁵. The first potential for the compounds I—III is between 270 and 290 mV and the second one is between 527 and 555 mV. The effect of the conjugation of the carbonyl group with the ferrocenyl moiety is seen in the case of the compound IV. Here, $\Delta E_{1/2}$ is the lowest observed in the series (cca. 213 mV in acetonitrile at 25°). In this case the conjugation in the ligand decreases the coulombic interaction between two ferrocene moieties. In that context, it is worth noting that it has been shown that two methylene groups can essentially isolate the two ferrocene units in diferrocenylethane, eliminating both through ligand and through space interactions⁶. Therefore, it appears that $\Delta E_{1/2}$ values for the compounds I—III could be attributed to a ligand inductive effect. This explanation is supported by comparison of $\Delta E_{1/2}$ values, for I (256 mV), II (266 mV) and III (264 mV) in acetonitrile, on one side, and for IV (213 mV) at the other side.

The potential difference, $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ ($E_{1/2}^2$ and $E_{1/2}^1$ are half wave potentials for, respectively, the second and first electron transfers) was measured vs. temperature for compounds I and II in different solvents. The results are presented in Table II.

TABLE II. Values of $\Delta E_{1/2}$ vs. temperature (°C) for compounds I and II in different solvents

Solvent	FcCOCH ₂ CH ₂ Fc						FcCOCH ₂ Fc					
	$t, ^\circ\text{C}$											
CH ₃ OH	t	-7.5	3.0	12.5	27.5	36.0	-9.5	1.0	11.5	26.0	35.5	45.0
	$\Delta E_{1/2}$	250	257	267	273	275	250	252	256	258	260	262
CH ₂ Cl ₂	t	-12.5	3.5	14.0	26.0	34.5	-10.0	3.0	12.5	25.0	34.6	
	$\Delta E_{1/2}$	234	240	248	248	253	234	242	245	247	256	
CH ₃ NO ₂	t	15.5	26.0	34.5	44.0	53.5	17.0	25.0	52.0	63.0		
	$\Delta E_{1/2}$	264	267	269	270	270	268	271	271	272		
CH ₃ CN	t	17.0	26.0	45.0	53.0	63.0	16.0	26.0	34.0	44.0	54.5	
	$\Delta E_{1/2}$	257	256	253	252	251	267	266	265	263	262	
CH ₃ COCH ₃	t	5.0	13.0	25.5	34.0	46.0	7.0	13.0	25.5	33.5	46.0	
	$\Delta E_{1/2}$	234	229	227	226	219	242	241	231	234	220	

In all cases $\Delta E_{1/2}$ appears as a linear function of temperature within the experimental errors. Ammar and Savéant studied the two reversible one-electron reduction potentials for a series of dinitroaromatic compounds and reported that ΔE^0 increases linearly with temperature⁸. They separated ΔE^0 (and hence K_d) into entropy and enthalpy terms using $\Delta E^0 = \Delta E_H - T\Delta\epsilon_s$ where ΔE_H and $\Delta\epsilon_s$ represent, respectively the enthalpy and entropy terms. Following their treatment for $\Delta\epsilon_s = (\Delta S_2 - \Delta S_1)/F$ we can say that ΔS_1 is the increase in entropy when passing from substrate to mono-cation, and ΔS_2 the increase in entropy when passing from mono-cation to di-cation.

The values of ΔE_H and $\Delta\epsilon_s$ were computed, according to a least-squares procedure, for compounds I and II in various solvents and the results are shown in Table III.

TABLE III. Values of ΔE_H (mV) and $\Delta\epsilon_s$ (mVK⁻¹) for compounds I and II in different solvents

Solvent	FcCOCH ₂ CH ₂ Fc (I)		FcCOCH ₂ Fc (II)	
	ΔE_H^a	$-\Delta\epsilon_s^a$	ΔE_H^a	$-\Delta\epsilon_s^a$
CH ₃ OH	95 ± 26	0.59 ± 0.07	129 ± 20	0.22 ± 0.05
CH ₂ Cl ₂	132 ± 22	0.39 ± 0.06	119 ± 22	0.44 ± 0.06
CH ₃ NO ₂	219 ± 20	0.16 ± 0.05	251 ± 20	0.06 ± 0.05
CH ₃ CN	296 ± 15	-0.14 ± 0.03	307 ± 20	-0.14 ± 0.05
CH ₃ COCH ₃	322 ± 22	-0.32 ± 0.06	392 ± 30	-0.53 ± 0.10

^a) The uncertainties are estimated on the basis of the errors in $\Delta E_{1/2}$.

Inspection of Table II shows that $\Delta E_{1/2}$ values increase linearly with temperature for both compounds examined in various solvents (CH₃OH, CH₃NO₂, CH₂Cl₂). Small decrease of $\Delta E_{1/2}$ with temperature for compounds I and II in water-free CH₃CN is within the limits of experimental errors. Further experiments were carried out to investigate the effect of small amounts of water in CH₃CN. The compounds I and II progressively moved from reversible to irreversible behaviour (compound II being more effected than I). Nevertheless, $\Delta E_{1/2}$ for the compound III, which exhibit quasireversible behaviour, were calculated and are presented in Fig. 1. Generally, the effect of water appears to be less significant than in a similar study pertaining reduction of dinitro compounds, and of opposite sign.⁸ The effect is probably best explained by the similar argument as for dinitro compounds⁸, H₂O being more acidic than ACN, its interaction with the cathodic species is weaker in contrast to the situation which involves anodic species.

This is in agreement with observations of Ammar and Savéant, who attributed such linear increase to more solvent ordering in the case of the diion than for the monoion⁹. However, for both compounds in acetone we observed a linear decrease of the $\Delta E_{1/2}$ values with temperature (cca. 15 mV for II, over a temperature range of 40°). Such behaviour may, probably, be attributed to the difference in strength of solvent-substrate interaction and to the difference in non-primary solvation shells, induced by shielding the positive charge of the cation

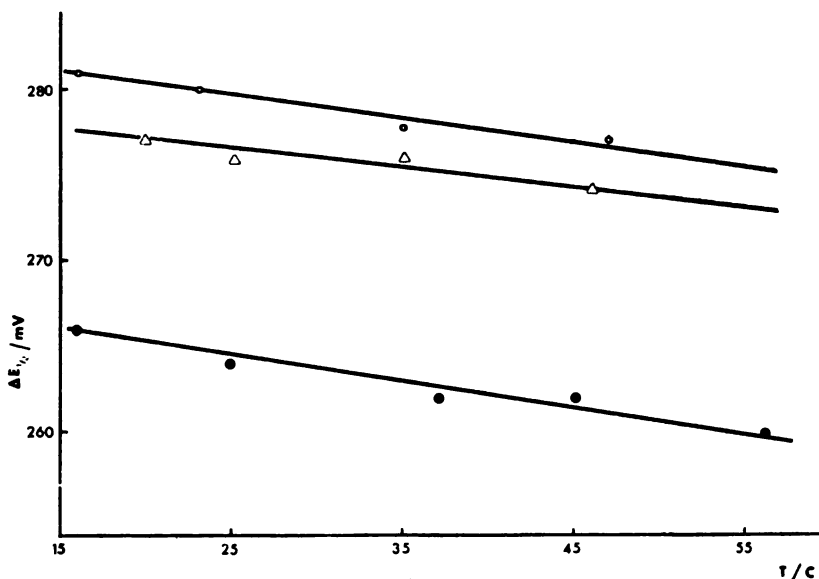


Fig. 1. Variation of $\Delta E_{1/2}$ with temperature for compound III. (●) ACN without water, (Δ) 1% H_2O , (○) 5% H_2O .

from the bulk solvent by two methyl groups¹⁰ in acetone vs. the other solvents. * In that context it is worth noting that observed $E_{1/2}^I$ vs. SCE values in acetone are higher by between 50–120 mV than in other solvents (CH_3OH , CH_3NO_2 , CH_3CN), while $E_{1/2}^2$ values are comparable.

We have correlated $\Delta E_{1/2}$ values for compounds I and II with the solvent donicities¹¹. The results are shown in Fig. 1.

In a higher oxidation state a metal ion is a stronger Lewis acid than in a reduced state. Coordination by a donor solvent decreases the oxidizing properties of oxidized species. The differences in $\Delta E_{1/2}$ values are related to the differences in solvent donicities. The obtained relationships are not linear because $\Delta E_{1/2}$ is a measure of free energy, whereas the donicity is an enthalpy quantity. However, the relationship of the ΔE_H values for compound I in three solvents (CH_3NO_2 , CH_3CN and acetone) show fairly good correlation with the solvent donicity.

According to Ammar and Savéant the enthalpy term ΔE_H may be thought of as being composed of two approximately independent parts⁹

$$\Delta E_H = \Delta E_{HI} + \Delta E_{He}$$

where ΔE_{HI} is the variation, in the internal enthalpy and ΔE_{He} the variation in the solvation enthalpy. By plotting ΔE_H vs. $\Delta \epsilon_s$ for compounds I and II in various solvents we have observed linear relationships in both cases.

* Referee suggested that the decrease of $\Delta E_{1/2}$ with temperature found in the case of acetone could be related to an ion-pairing effect since this is a solvent of low dielectric constant. Experiments are in progress to decide between the two possibilities.

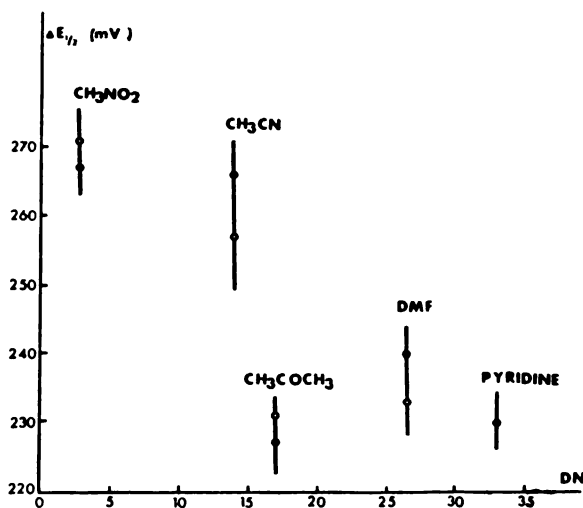


Fig. 2. Relationship between $\Delta E_{1/2}$ values in different solvents and solvent donicity

Our results, together with the work of Ammar and Savéant⁹, suggest that there seems to be a general tendency in the solvation processes for enthalpies and entropies to compensate each other. Such a correlation implies that:

$$\Delta E_{\text{He}} = \beta \Delta \epsilon_s$$

the value of β being approximately the same in all solvents examined. Any effect that leads to a stronger binding between a solute molecule and solvent molecules will lower the enthalpy; it will, also, by restricting the freedom of vibration and of rotation of the solvent molecules lower the entropy¹². Following the assumption that⁹

$$\Delta E_{\text{H}} = \Delta E_{\text{H1}} + \beta \Delta \epsilon_s$$

we have obtained the least-squares values of ΔE_{H1} and β for compound I ($\Delta E_{\text{H1}} = 249$ mV; $\beta = 265$ K) and compound II ($\Delta E_{\text{H1}} = 255$ mV; $\beta = 282$ K). By assuming that the coefficient β for the compound III ($\Delta E_{\text{H}} = 239$ mV and $\Delta \epsilon_s = 0.09$ mV K⁻¹ in ACN) and compound IV ($\Delta E_{\text{H}} = 197$ mV and $\Delta \epsilon_s = 0.05$ mV K⁻¹ in ACN) is the average value of β for I and II⁹, we were able to estimate ΔE_{H1} values for compounds III ($\Delta E_{\text{H1}} = 263$ mV) and IV ($\Delta E_{\text{H1}} = 211$ mV). In terms of ΔE_{H1} values it could suggest that the coulombic repulsion between the two ferrocene moieties is lowered by increase of conjugation; e.g. ΔE_{H1} of IV shows a large decrease compared with ΔE_{H1} of compound III.

Our results show that $\Delta E_{1/2}$ varies by over 40 mV in different solvents, and that the solvation effects do strongly influence the standard potential difference. A similar kind of trend has been noted in the case of successive oxidation of biferrocenyl in CH_3CN and CH_2Cl_2 ¹³. Although the number of the compounds studied in this work is too limited to justify any general conclusions, we are convinced that observed $\Delta E_{1/2}$ values cannot be reconciled with a direct metal-to-metal through space interaction.

EXPERIMENTAL

'Water-free' acetonitrile was prepared by a following procedure. K_2CO_3 and $KMnO_4$, together with few drops of H_2SO_4 , were added to ACN, then left overnight and distilled. Further distillation was carried over P_2O_5 . Such ACN was transferred to the cell through column containing Woelm Neutral Aluminium oxide. Such prepared ACN contained less than 0.1% of water. N,N -dimethylformamide, pyridine, methylene chloride, nitromethane, methanol and acetone of analytical purity were used and contained less than 0.2, 0.25, 0.01, 0.02, 0.25 and 0.05% of water, respectively. The supporting electrolyte, tetraethylammonium perchlorate, (C. Erba, polarographic grade), was recrystallized two times from water and vacuum dried. The compounds I¹⁴, II¹⁵, III¹⁶ and IV¹⁶ were synthesized by known procedures and were used as analytically pure samples.

‡ The cell, the electrodes and apparatus for cyclic voltammetry, RDE voltammetry, convolution linear sweep voltammetry (CLSV), were the same as already described. The cell was thermostatted by circulation using a conventional thermostat or a cryostat. The temperature fluctuation was less than $\pm 1^\circ$. The platinum electrode was cleaned by keeping it for few minutes in DMF, followed by a rinse with acetone, boiling in distilled water and drying with tissue paper. This procedure was repeated prior to each measurement. The experiments were generally carried out in an atmosphere of dried nitrogen, although identical results were obtained in open air. The sensitivity of the substrate solutions to light was noted and experiments were carried out with the cell wrapped in non-transparent foil.

The iR -drop effect was mathematically corrected. The actual potential of the working electrode, $E_{obs.} - iR_u$, was obtained by calculating the total resistivity of the solution between the working and reference electrodes according to the formula of Newmann¹⁷. Specific resistivities of solution were determined by conductivity bridge measurements.

Cyclic voltammograms were convoluted by the semiintegral method¹⁸ using a series derived by Nicholson and Shain¹⁹

$$m(t) = 2 \left[\frac{g}{\pi} \right]^{1/2} \left\{ i(l) \sqrt{N} + \sum_{j=1}^{N-1} \sqrt{N-j} [i(j+1) - i(j)] \right\}$$

where $m(t)$ is the semiintegral value, $i(N)$ is the current data, g is the time between data points, and N is a serial number of data. The difference of 10 mV between the data points was generally found to be satisfactory. The sweep rate was 150 mV/s. The logarithmic analysis applied was of the type $(E_{obs.} - iR_v)$ vs. $\log \left[\frac{m(t)_{max} - m(t)}{m(t)} \right]$.

*

Acknowledgements. This research was supported by grants from the Council for Scientific Research of SR Bosnia and Herzegovina and SR Croatia. We are very grateful to Drs. B. Škundrić and Z. Stunić for helpful discussions. We wish to thank to Mr. Ž. Sejadinović for the computer facilities.

LIST OF SYMBOLS

- $\Delta E_{1/2}$ — difference between the first and second half-wave potential
- ΔE^0 — standard potential difference
- ΔE_H — enthalpy term
- ΔS_e — entropy term
- ΔS_1 — increase in entropy when passing from substrate to mono-cation
- ΔS_2 — increase in entropy when passing from mono-cation to di-cation
- ΔE_{He} — variation in the solvation enthalpy
- DN — donicity number

I Z V O D

FEROCENSKI SPOJEVI. X. TERMODINAMIKA SUKCESIVNOG ELEKTRON-TRANSFERA KOD NEKIH PREMOŠTENIH DIFEROCENILNIH DERIVATA

TIHOMIR SOLOMUN, IBRO TABAKOVIĆ i VLADIMIR RAPIĆ

Tehnološki fakultet, Univerzitet „Đuro Pucar Stari“, 78000 Barja Luka i Fakultet za prehrambenu tehnologiju i biotehnologiju, Sveučilište u Zagrebu, 41000 Zagreb

Voltametrijom na rotirajućoj platinskoj disk elektrodi mjereni su oksidacioni poluvalni potencijali nekih premoštenih diferocenilnih derivata (I—IV) u različitim organskim otapalima i pri različitim temperaturama. Diskutirani su elektronski, strukturni i solvatacioni efekti na razliku između prvog i drugog poluvalnog potencijala, kao mjera interakcije između dvije ferocenske jezgre.

(Primljeno 27. maja 1982)

REFERENCES

1. D. O. Cowan, F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 219 (1970)
2. G. Emschwiller, C. K. Jorgensen, *Chem. Phys. Letters* **5**, 561 (1970)
3. J. E. Gorton, H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **27**, (1971) 4353 (1971)
4. P. Shu, K. Bechgard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **41**, 1849 (1976)
5. G. L. K. Hoh, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3949 (1961)
6. V. Rapić, I. Tabaković, B. Škundrić, M. Laćan, *Croat. Chem. Acta* **51**, 333 (1978)
7. E. g., E. W. Neuse and H. Rosenberg, „*Metallocene Polymers*“, Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. 5, Part 1, Marcel Dekker, New York 1970
8. C. P. Andrieux, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **57**, 27 (1974)
9. F. F. Ammar, J. M. Savéant, *Ibid.* **47**, 115 (1973)
10. A. J. Parker, *Electrochim. Acta* **21**, 677 (1976)
11. V. Gutmann, *Ibid.* **21**, 661 (1976)
12. K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1725 (1959)
13. T. Matsumoto, M. Sato, A. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. (Japan)* **44**, 1720 (1971)
14. K. L. Rimehart, C. J. Mitcheja, P. A. Kittle, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3162 (1959)
15. K. Schlögl, H. Egger, *Monatsh. Chem.* **94**, 376 (1963)
16. M. Laćan, V. Rapić, A. Brbot-Šaranović, *Croat. Chem. Acta* **49**, 857 (1977)
17. J. Newmann, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 501 (1966)
18. K. B. Oldham, *Anal. Chem.* **45**, 39 (1973)
19. R. S. Nicholson, I. Shain, *Ibid.* **36**, 706 (1964)

THE FORMATION OF CYCLIC ETHERS FROM OLEFINIC ALCOHOLS.
VIII. CYCLIZATION OF SOME OPEN-CHAIN UNSATURATED
ALCOHOLS WITH N-BROMOSUCCINIMIDE AND *tert*-BUTYL
HYPOBROMITE

MIHAILO LJ. MIHAILOVIĆ*, DRAGAN MARINKOVIĆ, NIKOLA ORBOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, and Institute of Chemistry,
Technology and Metallurgy, Belgrade*

and

STANIMIR KONSTANTINOVIC

Department of Chemistry, Faculty of Science, Svetozar Marković University, YU-34000 Kragujevac

(Received 8 June 1982)

Neighbouring hydroxyl group participation, resulting in intramolecular cyclic ether formation, has been studied in reactions of some acyclic olefinic alcohols with N-bromosuccinimide (in *tert*-butyl alcohol/water or in carbon tetrachloride) and with *tert*-butyl hypobromite (in methylene dichloride). It was found that Δ^4 -alkenols afford cyclic bromo-ethers, the ratio of five- to six-membered ring products depending upon the reaction conditions and upon the number and position of methyl substituents at the double bond and at the carbinol carbon atom. In the reactions of 5-hexen-1-ol with these reagents, hydroxyl group participation is regioselective, affording exclusively the corresponding six-membered cyclic bromo-ether. Primary olefinic alcohols with a more remote terminal double bond (Δ^6 and Δ^7), such as 6-hepten-1-ol and 7-octen-1-ol, do not undergo intramolecular cyclization when treated with the same bromo-reagents.

In continuation of our studies on intramolecular heterocyclization of alkenols¹, we have now investigated the ether ring closure reactions of some simpler acyclic olefinic alcohols by means of N-bromosuccinimide (NBS) and *tert*-butyl hypobromite (*t*-BuOBr), in function of methyl substitution at the unsaturated (trigonal) carbon atoms and at the carbinol carbon atom (in Δ^4 -alkenols), and in function of the constitutional relationship (distance) between the double bond and the hydroxyl group (in terminally unsaturated and unsubstituted primary Δ^3 -, Δ^4 -, Δ^5 -, Δ^6 - and Δ^7 -alkenols). The reactions with NBS were performed (i) in polar solvent — the unsaturated alcohols were stirred with NBS in a mixture of *tert*-butyl alcohol/water (6:1) one hour at 0—5° and then 23 hours at room temperature; and (ii) in nonpolar solvent — the alcohols and NBS were stirred in carbon tetrachloride at room temperature for 48—72 hours (until the end of the reaction, controlled by NMR spectroscopy). The reactions with *t*-BuOBr

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

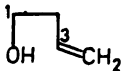
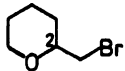
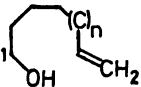
were performed by addition of the reagent in methylene dichloride to a stirred solution of alkenols in the same solvent at 0—5° until the pale yellow colour persisted and then stirring the resulting mixture for another 30 minutes.

The results obtained in these reactions are given in the Table. It should be mentioned, that cyclization yields, when ring closure occurred, were in general very good to excellent, varying from 80 to 90% (for an exception — reported by other authors² — see run 9.3 in the Table).

TABLE. Formation of five- and/or six-membered cyclic bromo-ethers by the oxybromination reaction of some alkenols with *N*-bromosuccinimide and *t*-butyl hypobromite

Run ^a	Alkenol	$\xrightarrow[\text{t-BuOBr}]{\text{NBS or}}$	Cyclic bromo-ether products ^b		
			5-membered	6-membered	
		$\longrightarrow$			
(1.A)	Ia ($R^1 = H$)		IIa (94%) ^{1f}	IIIa (1.5%) ^{1f}	
(1.B)	Ia		IIa (~99%)	-	
(1.C)	Ia		IIa (~99%; 60% ²)	-	
(2.A)	Ib ($R^1 = Me$)		IIb (>99%)	-	
(2.B)	Ib		IIb (>99%)	-	
(2.C)	Ib		IIb (>99%)	-	
		$\longrightarrow$			
			<u>erythro</u>	<u>threo</u>	
(3.A)	Z-IV		V-er (5%)	V-th (94.5%)	VI (0.5%) ^c
(3.B)	Z-IV		V-er (1%)	V-th (98%)	VI (trace)
(3.C)	Z-IV		V-er (0%)	V-th (90%)	VI (0%)
(4.A)	E-IV ^d		V-er (69%)	V-th (16.5%)	VI-trans (14.5%)
(4.B)	E-IV		V-er (73%)	V-th (16.5%)	VI-trans (10.5%)
(4.C)	E-IV		V-er (69%)	V-th (18.5%)	VI-trans (12.5%)
		$\longrightarrow$			
(5.A)	VIIa ($R^2 = R^3 = H$)		VIIIa (5%)	IXa (95%)	
(5.B)	VIIa		VIIIa (33%)	IXa (67%)	
(5.C)	VIIa		VIIIa (33%)	IXa (67%)	
(6.A)	VIIb ($R^2 = Me, R^3 = H$)		VIIIb (10%) ^e	IXb (90%) ^f	
(6.B)	VIIb		VIIIb (50%)	IXb (50%)	
(6.C)	VIIb		VIIIb (30%; - ²)	IXb (70%; 24% ²)	
(7.A)	VIIc ($R^2 = R^3 = Me$)		VIIIc (30%)	IXc (70%)	
(7.B)	VIIc		VIIIc (~99%)	IXc (0%)	
(7.C)	VIIc		VIIIc (70%)	IXc (30%)	

TABLE. (Continued)

Run ^a	Alkenol	$\xrightarrow[\text{t-BuOBr}]{\text{NBS or}}$	Cyclic bromo-ether products ^b
(8.A, B or C)		$\longrightarrow$	No cyclic ethers
(9.A)	XI	$\longrightarrow$	 XII (86.5%)
(9.B)	XI	$\longrightarrow$	XII (92.5%)
(9.C)	XI	$\longrightarrow$	XII (~20%) ²
(10.A, B or C)		$\longrightarrow$	No cyclic ethers
(11.A, B or C)	XIIIb (n = 2)	$\longrightarrow$	No cyclic ethers

a) Runs (A) are reactions with NBS in $\text{t-BuOH}/\text{H}_2\text{O}$; runs (B) are reactions with NBS in CCl_4 ; runs (C) are reactions with t-BuOBr in CH_2Cl_2 .

b) Relative product distribution was calculated from analytical gas chromatograms and/or evaluated from $^1\text{H-NMR}$ spectra. Conversion to cyclic ethers was in general 80-90%.

c) Configuration (cis-trans) not determined.

d) (E)-4-Hexen-1-ol (E-IV) used in the present study contained about 15% of the diastereomeric (Z)-4-hexen-1-ol (Z-IV).

e) Represents total yield of cis and trans diastereomers, which were not separated in runs 6.A, 6.B and 6.C.

f) The diastereomeric trans/cis ratio of IXb in runs 6 (A, B and C) was about 95:5.

(i) From the Table it can be seen that the studied Δ^4 -alkenols afford, a major (and in most cases only) reaction products, cyclic bromo-ethers of the tetrahydrofuran, and tetrahydropyran type. The results obtained show also that the methyl substituents at the double bond and carbinol carbon atom have a pronounced influence on the regioselectivity of ring closure, i.e. on the relative proportions of the five-membered and six-membered cyclic bromo-ethers formed. Thus, the terminally unsubstituted Δ^4 -alkenols 4-penten-1-ol (Ia) and 4-methyl-

-4-penten-1-ol (Ib) afford exclusively (or almost exclusively) cyclic bromo-ethers of the tetrahydrofuran type, i.e. 2-bromomethyltetrahydrofuran (IIa) and 2-bromomethyl-2-methyl-tetrahydrofuran (IIb), respectively, and changes of solvent (*t*-BuOH/H₂O or CCl₄ for NBS; runs A and B, respectively) or reagent (NBS or *t*-BuOBr in CH₂Cl₂; run C) did not influence product distribution. In the case of Δ^4 -alkenols with a terminally monosubstituted olefinic double bond, such as (*Z*)- and (*E*)-4-hexen-1-ol (*Z*-IV and *E*-IV, respectively), the ratio of five-membered to six-membered cyclic bromo-ethers depends essentially on the stereochemistry around the double bond (a similar behaviour of these diastereomeric alcohols being previously observed in their reactions with mercuric acetate^{1b}). Thus, irrespective of reaction conditions (A, B, C), (*Z*)-4-hexen-1-ol (*Z*-IV)* yielded (almost) exclusively (90–98%) the five-membered *threo*-1-bromo-1-(tetrahydrofuran-2'-yl)ethane (V-th)**, whereas the diastereomeric (*E*)-4-hexen-1-ol (*E*-IV) afforded, in addition to the expected *erythro*-1-bromo-1-(tetrahydrofuran-2'-yl)ethane (V-cr)*** as major product (69–73%), and the *threo*-isomer V-th as minor five-membered cyclic ether (16.5–18.5%), a certain amount (10.5–14.5%) of the six-membered *trans*-3-bromo-2-methyltetrahydropyran (VI-trans). However, it should be noted that the starting (*E*)-4-hexen-1-ol (*E*-IV) contained (according to GC) about 15% of its *Z*-isomer *Z*-IV, so that actually it appears that the *threo*-tetrahydrofuran-type ether product V-th (in runs 4.A, 4.B and 4.C), is mostly derived from the *Z*-alcohol *Z*-IV present in the substrate.

A significant influence of structure and reaction conditions (reagent and/or solvent used) was shown in the case of Δ^4 -alkenols with a terminally dimethyl substituted double bond, such as the primary 5-methyl-4-hexen-1-ol (VIIa), secondary 6-methyl-5-hepten-2-ol (VIIb) and tertiary 2,6-dimethyl-5-hepten-2-ol (VIIc). These three alcohols afforded both five- and six-membered cyclic bromo-ethers VIII and IX (a, b and c, respectively), whereby an increase in methyl substitution at the carbinol carbon atom and a decrease of solvent polarity [from *t*-BuOH/H₂O (runs A) to CH₂Cl₂ (runs C) to CCl₄ (runs B)] led to an increase in the yield of five-membered cyclic bromo-ethers VIII.

It should be noted that a number of cyclizations with NBS, under various reaction conditions and with different substrates containing Δ^4 -alkenol systems, have been reported, and are in general agreement with our results given above. Thus, alcohols with similar structural features as 4-methyl-4-penten-1-ol (Ib) and/or (*Z*)-4-hexen-1-ol (*Z*-IV), such as (+)-carotol³, *cis*-1,2-bishydroxymethyl-4-cyclohexene⁴, dolichodiol⁵ and *cis*-carveol⁵, afforded (in 80–90% yield) five-membered cyclic bromo-ethers when treated with NBS, either in *t*-BuOH/H₂O^{3,4} or in CH₂Cl₂ in the presence of dimethyl sulphide⁵. On the other hand, (*Z*)-4-cycloocten-1-ol reacted with NBS in water-dioxane, under slightly acidic conditions, to give an 84:16 mixture of five-membered and six-membered cyclic bromo-ethers, possibly as the result of subsequent equilibration⁶. Six-membered ether ring closure was observed in the reaction of 3-indolopropanol with NBS in CH₂Cl₂⁷. Terminally disubstituted, tertiary Δ^4 -olefinic alcohols of the VIIc

* Containing ca. 1% of its diastereomer *E*-IV.

** *Threo*-V: racemic mixture (1*R*,2'*R*) + (1*S*,2'*S*).

*** *Erythro*-V: racemic mixture (1*S*,2'*R*) + (1*R*,2'*S*).

type, such as linalool^{5,8a,8b}, *trans*- and *cis*-nerolidol^{8a,8c,8c}, *trans*- and *cis*-2,6,10-trimethyl-5-undecen-2-ol^{8c} and betulafolienetriol⁹, undergo reaction with NBS in CCl₄^{8,9} or aqueous acetone⁹, or with NBS + Me₂S in CH₂Cl₂⁵, to give as major products five-membered cyclic bromo-ethers in yields of 75 to *ca.* 100% (accompanied possibly, in some cases, by a small amount of the corresponding six-membered isomers). On the other hand, the cyclic alcohol α -terpineol was converted with NBS + Me₂S in CH₂Cl₂ to a six-membered cyclic bromo-ether in 34% yield⁵. When 2,6-dimethyl-5-hepten-2-ol (VIIc) itself was treated with NBS and dimethyl sulphide in methylene dichloride, it afforded a 71.5:28.5 mixture of the cyclic five-membered and six-membered bromo-ethers VIIc and IXc (in a total yield of 60%)⁵, this being in very good agreement with our results obtained with the same alcohol (VIIc) in run 7.C (Table).

tert-Butyl hypobromite in methylene dichloride, as cyclization reagent for Δ^4 -alkenols, was applied previously only in the case of 4-penten-1-ol (Ia) and 6-methyl-5-hepten-2-ol (VIIb), which were reported to give 2-bromomethyltetrahydrofuran (IIa, 60%) and *trans*-3-bromo-2,2,6-trimethyltetrahydropyran (IXb, 24%), respectively (see Table, runs 1.C and 6.C)².

Hypobromous acid, generated *in situ* from N-bromoacetamide (NBA) and 10% aqueous perchloric acid in dioxane/water, has been reported to convert efficiently (in over 90% yield) steroidal Δ^4 -alkenols (of the (*Z*)-4-hexen-1-ol (*Z*-IV) type), i.e. 2,3-unsaturated^{10,11} and 6,7-unsaturated 19-hydroxy-5 α -steroids¹², to the corresponding five-membered cyclic bromo-ethers¹⁰⁻¹². In one case, a 10 β -vinyl-5 α , 6 β -dihydroxy-steroid (of the 4-penten-1-ol (Ia) type) reacted with its 6-hydroxyl group at the terminal olefinic =CH₂ group, to give products containing a six-membered ether ring¹³.

(ii) The most simple Δ^3 -alkenol, i.e. 3-buten-1-ol (X, Table) does not undergo cyclization when treated with NBS or *t*-BuOBr. In contrast, the terminally dialkylated 4-methyl-3-penten-1-ol (Me₂C=CHCHCH₂OH) reacted with these reagents with participation of the hydroxyl group and formation of the corresponding five-membered 3-bromo-2,2-dimethyltetrahydrofuran¹⁴. However, when the terminally unsubstituted Δ^3 -double bond and the hydroxyl group are geometrically fixed and conveniently oriented, four-membered ether ring closure is possible, as demonstrated in the reaction of the cyclic alcohol tetraacetyl grayanotoxin-II (containing an exocyclic Δ^3 -olefinic bond and a tertiary hydroxyl group) with NBS in acetone, when a four-membered bromomethyl oxetane structure was obtained in 80% yield¹⁵.

Steroidal Δ^3 -alkenols, such as 5,6-unsaturated 19-hydroxy-steroids (6-methyl substituted¹⁶ or 6-unsubstituted^{10,17,18}), were reported to react with N-bromoacetamide (NBA) in *t*-BuOH/H₂O¹⁶ or with HOBr, generated *in situ* (from NBA and 10% aqueous perchloric acid)^{10,17,18}, to give the corresponding five-membered 5 α -bromo-6 β ,19-epoxy-steroid derivatives^{10,16-18} (in 70 to over 90% yield); with HOBr other steroids, i.e. 5 α -hydroxycholest-2-ene¹⁹ and 19-hydroxycholest-4-ene¹¹, were also converted to the respective five-membered cyclic bromo-ethers.

(iii) The only Δ^5 -alkenol investigated so far was 5-hexen-1-ol (XI, Table). In the reactions with NBS in *t*-BuOH/H₂O or CCl₄, the major, and only, cyclization product was the six-membered 2-bromomethyltetrahydropyran (XII). With *t*-BuOBr in methylene dichloride the same cyclic ether XII was obtained,

but apparently, as reported by other authors², in much lower yield (about 20%, see Table)*.

(iv) Primary olefinic alcohols with a more remote (Δ^6 and Δ^7) terminal double bond, such as 6-hepten-1-ol (XIIIa, $n = 1$) and 7-octen-1-ol (XIIIb, $n = 2$), did not cyclize (Table) when treated with NBS or with *t*-BuOBr (the same being true in reactions with other halogen donor reagents).

From these data it follows that intramolecular ring closure of simple (open-chain) alkenols by means of NBS or *t*-BuOBr (similarly to the previously described acid-catalyzed reactions^{1c} and oxymercuration (-demercuration) reactions^{1b}) is limited to the formation of five-membered and six-membered cyclic bromoethers, and that, since no rearrangement in 5-hexen-1-ol (XI), 6-hepten-1-ol (XIIIa) and 7-octen-1-ol (XIIIb) was observed and since the cyclizations are in general stereoselective (e.g. in the case of (*Z*)- and (*E*)-4-hexen-1-ol (Z—IV) and (E—IV), respectively), these oxybromination reactions with participation of the hydroxyl group involve as major intermediates „rigid“ three-membered cyclic bromonium ions^{2, 8b, **}, rather than „conformationally mobile“ carbocations (the latter being generated, for example, in the acid-catalyzed cyclizations of alkenols^{1c}). As to the regiospecificity of these ring closure reactions, it can depend on various factors, such as steric (stereo)electronic, polar and thermodynamic, and further study is necessary in order to rationalize the results here obtained (and those reported by other authors).

Acknowledgements. We wish to express our sincere thanks to Dr. G. Ohloff (Director, Laboratoire de Recherches, Firmenich SA, Geneva, Switzerland) for supplying us with a generous amount of (*Z*)-4-hexen-1-ol.

The authors are grateful to the Serbian Academy of Sciences and Arts, and to the Serbian Research Fund for financial support.

EXPERIMENTAL ***

Gas chromatography: Varian Aerograph instrument, Series 1400 (flame-ionization detector) for analytical purposes; Varian Aerograph instrument, Model 700 (thermistors detector) for preparative separations; the columns consisted of Carbowax 20M, XE 60, OV 225 or OV 101, adsorbed on Chromosorb P or Chromosorb W (3—20%); carrier gas H₂ or Ar. **IR spectra:** Perkin-Elmer Grating Spectrophotometer, Model 337. **NMR spectra:** Varian Spectrometer, A-60A (at 60 MHz). **Mass spectra:** Varian Atlas CH-5 spectrometer. **Fractional distillations:** semimicro and micro Vigreux columns.

The olefinic alcohols used as reactants (see the Table) were known compounds, either available commercially or prepared according to procedures described in the literature.

* In the reaction of 5-hexen-1-ol (XI) with iodonium nitrate (INO₃), the yield of the corresponding six-membered cyclic ether product, i.e. 2-iodomethyltetrahydropyran, was also relatively low (about 17%)²⁰.

** See also references 10—13 and 17—19.

*** Spectral measurements were performed in the Laboratories for Instrumental Analysis (directed by Prof. D. Jeremić). (All compounds analyzed gave satisfactory percentage values for C and H and had correct spectral characteristics.)

Cyclization reactions

Reactions with *N*-bromosuccinimide (NBS).— (a) *In tert-butyl alcohol/water.*— 4.7 g (0.025 mol + 5% excess) of NBS (freshly recrystallized) were added in small portions, at such a rate that the temperature in the mixture did not exceed 5°, to a stirred solution of 0.025 mol of alkenol in 30 ml of *tert*-butyl alcohol and 5 ml of water, which was cooled (in an ice-water bath) at 0–5°. After stirring for 24 hours at room temperature, the mixture was diluted with 100 ml of water, treated with 10% aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (to destroy unreacted excess of NBS), and extracted with four 30–40 ml portions of diethyl ether. The organic extracts were combined, washed with 5% aqueous NaHCO_3 and water, dried (CaSO_4) and stripped of the solvents in vacuo at room temperature. The resulting product mixture was directly analyzed by NMR and (when possible) by gas chromatography. The results are given in the Table (runs n.A). (b) *In carbon tetrachloride.*— 0.02 mol of alkenol, 25 ml of carbon tetrachloride and 3.76 g (0.02 mol + 5% excess) of NBS were stirred at room temperature for 48–72 hours (sometimes prolonged stirring was needed; the end of the reaction was controlled by NMR spectra of the crude reaction solution). The reaction mixture was filtered off, washed with 10% aqueous $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and water, and dried (CaSO_4). Carbon tetrachloride was evaporated in vacuo at room temperature and products were directly analyzed by NMR and gas chromatography. The results obtained are given in the Table (runs n.B).

Reactions with *tert*-butyl hypobromite.— 0.01 mol of alkenol in 10 ml of methylene dichloride was stirred at 0–5° (in an ice-water bath) and to this mixture was added dropwise a cold solution of *tert*-butyl hypobromite in methylene dichloride²¹ until the solution became permanently pale yellow. Stirring was prolonged for 30 minutes at room temperature. The mixture was then washed with water, 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and water, dried (CaSO_4), and methylene dichloride evaporated in vacuo at room temperature. The products were directly analyzed by NMR and gas chromatography. The results are given in the Table (runs n.C).

The cyclic bromo-ether products (see Table) were characterized and identified on the basis of spectral data*. Some bromo-ethers were known compounds, already mentioned in the literature: 2-bromomethyltetrahydrofuran (IIa)¹¹, 3-bromotetrahydropyran (IIIa)^{11,22}, 2-bromo-2-(5',5'-dimethyltetrahydrofuran-2'-yl)propane (VIIIc)⁶ and 3-bromo-2,2,6,6-tetramethyltetrahydropyran (IXc)⁵.

2-Bromomethyl-2-methyltetrahydrofuran (IIb).— IR (CCl_4): $\nu_{\max}$ = 2980, 2880, 1450, 1378, 1310, 1230, 1100, 1077, 1050, 1005, 760, 660 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.32 (3H, CH_3 , s), 1.55–2.28 (4H, at C(3) and C(4), m), 3.39 (2H, CH_2Br , s), 3.81 (2H, at C(5), t, J = 6.5 Hz); mass: m/e = M^+ 180 and M^+ 178 not detected, 123 (5.9%), 121 (6.1%), 86 (6%), 85 (100%), 69 (6.3%), 57 (7.1%), 55 (7.6%), 53 (6%), 43 (87.2%), 42 (19.6%), 41 (31.1%), 39 (20.7%).

1-Bromo-1-(tetrahydrofuran-2'-yl)ethane (V).— (a) *erythro (V-er).*— IR (film): $\nu_{\max}$ = 2995, 2890, 1460, 1380, 1360, 1190, 1100, 1086, 1032, 1010, 960, 930, 720, 633, 500 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.74 (3H, CH_3 , d, J = 6.5 Hz), 1.57–2.40 (4H, at C(3') and C(4'), m), 3.60–4.10 (4H, at C(1), C(2') and C(5'), m); mass: m/e = M^+ 180 (0.17%), M^+ 178 (0.17%), 72 (8.2%), 71 (100%), 70 (7.7%), 57 (10.3%), 43 (60%), 42 (12.9%), 41 (34%), 39 (12.4%); (b) *threo (V-th).*— IR (CCl_4): $\nu_{\max}$ = 3000, 2890, 1460, 1385, 1205, 1130, 1070, 1045, 1005, 930, 870, 637, 495 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.65 (3H, CH_3 , d, J = 7 Hz), 1.75–2.16 (4H, at C(3') and C(4'), m), 3.49–4.34 (4H, at C(1), C(2') and C(5'), m); mass: m/e = M^+ 180 (0.17%), M^+ 178 (0.17%), 72 (5.6%), 71 (100%), 57 (13.3%), 43 (56.8%), 42 (11.6%), 41 (30.9%), 39 (11.6%).

trans-3-Bromo-2-methyltetrahydropyran (VI-trans).— IR (CCl_4): $\nu_{\max}$ = 2960, 2865, 1455, 1380, 1272, 1250, 1205, 1182, 1135, 1100, 1095, 1060, 1020, 988, 927, 903, 868, 853, 720, 480 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): δ = 1.30 (3H, CH_3 , d, J = 5.5 Hz), 1.42–2.72 (4H, at C(4) and C(5), m), 3.08–4.10 (4H, at C(6), C(3) and C(2), m); mass: m/e = M^+ 180 (7.7%), M^+ 178 (8%), 165 (24.3%), 163 (25%), 108 (26.1%), 106 (27%), 59 (23.6%), 57 (39.3%), 55 (100%), 43 (90.1%), 41 (52.9%), 39 (32.9%).

2-Bromo-2-(tetrahydrofuran-2'-yl)propane (VIIIa) and 2-bromo-2-(5'-methyltetrahydrofuran-2'-yl)propane (VIIIb) were not isolated because of their decomposition in the course of gas chromatography, but were detected on the basis of ^1H -NMR spectra of the crude reaction product mixtures.

3-Bromo-2,2-dimethyltetrahydropyran (IXa).— IR (CCl_4): $\nu_{\max}$ = 3000, 2970, 2890, 1480, 1465, 1450, 1400, 1385, 1355, 1320, 1285, 1250, 1238, 1219, 1190, 1147, 1108, 1088, 1062, 990,

* For numbering of the cyclic bromo-ethers see structures in the Table.

958, 925, 698, 568, 478 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\delta = 1.29$ and 1.32 (6H, 2 x CH_3 , 2 x s), $1.45\text{--}2.35$ (4H, at C(4) and C(5), m), $3.48\text{--}4.07$ (3H, at C(3) and C(6), m); mass: $m/e = M^+ 194$ (1.6%), $M^+ 192$ (1.6%), 137 (14%), 135 (14.6%), 113 (63.1%), 97 (17.5%), 85 (29%), 71 (20.4%), 59 (80.9%), 58 (42%), 55 (68.8%), 43 (100%), 42 (14%), 41 (38.9%), 39 (22.6%).

3-Bromo-2,2,6-trimethyltetrahydropyran (IXb).— (a) *cis* (IXb-*cis*).— IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 2990, 2880, 1450, 1385, 1370, 1308, 1227, 1158, 1135, 1105, 1078, 1053, 991, 893, 867, 850, 695, 571, 519 \text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 1.12$ (3H, CH_3 at C(6), d, $J = 6 \text{ Hz}$), 1.28 and 1.38 (6H, 2 x CH_3 , at C(2), 2 x s), $1.37\text{--}2.22$ (4H, at C(4) and C(5), m), $3.42\text{--}3.90$ (1H, at C(6), m), 4.05 (1H, at C(3), t, $J = 3 \text{ Hz}$); (b) *trans* (IXb-*trans*).— IR (CCl_4): $\nu_{\text{max}} = 2995, 2950, 2890, 1465, 1450, 1385, 1370, 1345, 1244, 1225, 1195, 1157, 1128, 1108, 1093, 1046, 1000, 980, 959, 930, 895, 847, 695, 519, 479 \text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 1.05$ (3H, CH_3 at C(6), d, $J = 6 \text{ Hz}$), 1.30 and 1.34 (6H, 2 x CH_3 at C(2), 2 x s), $1.42\text{--}1.81$ (2H, at C(5), m), $1.90\text{--}2.41$ (2H, at C(4), m), $3.40\text{--}3.85$ (1H, at C(6), m), 3.82 (1H, at C(3), t, $J = 9 \text{ Hz}$); mass: $m/e = M^+ 208$ (3.7%), $M^+ 206$ (3.7%), 151 (28.7%), 149 (30.1%), 127 (59.6%), 85 (24.3%), 83 (27.2%), 69 (98.5%), 68 (52.9%), 67 (25.7%), 60 (20.6%), 59 (100%), 58 (29.4%), 55 (57.4%), 43 (66.2%), 42 (55.9%), 41 (54.4%), 39 (36.8%).

2-Bromo-2-(5',5'-dimethyltetrahydrofuran-2'-yl)propane (VIIIC).— IR (film): $\nu_{\text{max}} = 2985, 2940, 2880, 1475, 1390, 1375, 1320, 1310, 1295, 1250, 1228, 1140, 1112, 1075, 1041, 1027, 1014, 981, 950, 913, 862, 775, 735, 630, 490, 465 \text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 1.10\text{--}2.20$ (4H, at C(3') and C(4'), m), 1.17 and 1.22 (6H, 2 x CH_3 at C(5'), 2 x s), 1.63 and 1.67 (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C-Br}$, 2 x s), 3.76 (1H, at C(2'), t, $J = 6.5 \text{ Hz}$); mass: $m/e = M^+ 222$ and $M^+ 220$ not detected, 140 (28.5%), 125 (18.6%), 97 (42.9%), 71 (35%), 70 (37.3%), 69 (36.2%), 67 (42.7%), 59 (23.2%), 56 (20.1%), 55 (31.1%), 43 (100%), 42 (15.8%), 41 (54.8%), 39 (16.4%).

3-Bromo-2,2,6,6-tetramethyltetrahydropyran (IXc).— IR (film): $\nu_{\text{max}} = 2985, 2945, 2885, 1475, 1450, 1390, 1375, 1350, 1264, 1238, 1194, 1132, 1075, 1010, 992, 982, 951, 928, 880, 825, 776, 734, 686, 580, 555, 469 \text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 1.10$ and 1.34 (6H, 2 x CH_3 at C(6), 2 x s), 1.23 (6H, 2 x CH_3 at C(2), s), $1.30\text{--}2.40$ (4H, at C(4) and C(5), m), 3.75 (1H, at C(3), t, $J = 6 \text{ Hz}$); mass: $m/e = M^+ 222$ and $M^+ 220$ not detected, 140 (40.4%), 125 (18.3%), 97 (42.1%), 85 (27%), 72 (34.3%), 71 (72.5%), 70 (26.4%), 69 (69.7%), 67 (30.9%), 56 (14.9%), 55 (40%), 43 (100%), 41 (79.5%), 39 (23%).

2-Bromomethyltetrahydropyran (XII).— IR (film): $\nu_{\text{max}} = 2960, 2865, 1450, 1380, 1350, 1308, 1275, 1238, 1210, 1195, 1175, 1095, 1055, 1040, 980, 927, 900, 790, 675, 660, 582, 520 \text{ cm}^{-1}$; NMR (CCl_4): $\delta = 1.08\text{--}2.14$ (6H, at C(3), C(4) and C(5), m), $3.30\text{--}3.66$ (4H, at C(6) and CH_2Br , m), 3.93 (1H, at C(2), d, $J = 12 \text{ Hz}$).

ИЗВОД

СТВАРАЊЕ ЦИКЛИЧНИХ ЕТАРА ИЗ ОЛЕФИНСКИХ АЛКОХОЛА.

VIII. ЦИКЛИЗАЦИЈА НЕКИХ НЕЗАСИЋЕНИХ АЛКОХОЛА ОТВОРЕНОГ НИЗА ПОМОЋУ N-БРОМСУКЦИНИМИДА И ИЕРЦ-БУТИЛ-ХИПОБРОМИТА

МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ, ДРАГАН МАРИНКОВИЋ, НИКОЛА ОРБОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду и
Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

и

СТАНИМИР КОНСТАНТИНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета „Свешозар Марковић“
у Крагујевцу

Проучавана је партиципација хидроксилне групе, што доводи до интрамолекуларног стварања цикличних етара, у реакцијама неких ациклических олефинских алкохола са N-бромсукцинимидом (у иерц-бутил-алкохолу/води или у угљен-тетрахлориду) и са иерц-бутил-хипобромитом (у метилен-дихлориду). Нађено је да сви испитивани Δ^4 -алкеноли

дају као главне реакционе производе цикличне бромне етре тетрахидрофуранског и/или тетрахидропиранског типа, при чему однос петочланих према шесточланим цикличним етерима зависи од услова реакције и од броја и положаја метил-супституената на двогубој вези и на карбинолном угљенику. У реакцијама 5-хексен-1-ола са поменутиим реагенсима партиципација хидроксилне групе је региоселективна, при чему постаје искључиво шесточлани циклични бромни етар. Код примарних алкенола са удаљенијом терминалном двогубом везом (на пример код 6-хептен-1-ола и 7-октен-1-ола) не долази до партиципације хидроксилне групе, па стога ни до затварања етарског прстена.

(Примљено 8. јуна 1982)

REFERENCES

- (a) Part VII: M. Lj. Mihailović, D. Marinković, S. Kontantinović, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **46**, 397 (1981); (b) Part VI: M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović, S. Gojković, S. Kontantinović, *Ibid.* **45**, 497 (1980); (c) Part V: M. Lj. Mihailović, N. Orbović, D. Marinković, S. Konstantinović, *Ibid.* **44**, 597 (1979); (d) Part IV: M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, S. Đokić-Mazinjanin, D. Marinković, S. Konstantinović, *Ibid.* **43**, 69 (1978); (e) Part III: M. Lj. Mihailović, N. Pavlović, S. Gojković, *Ibid.* **40**, 309 (1975); (f) Part II: M. Lj. Mihailović, J. Stanković, Ž. Čeković, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Ibid.* **40**, 291 (1975); (g) Part I: M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović, S. Đokić-Mazinjanin, *Helv. Chim. Acta* **56**, 3056 (1973)
- A. Bresson, G. Dauphin, J.-M. Geneste, A. Kergomard, A. Lacourt, *Bull. Soc. Chim. France* **1080** (1971)
- J. Levisalles, H. Rudler, *Ibid.* **2059** (1967)
- N. L. Wendler, D. Taub, C. H. Kuo, *J. Org. Chem.* **34**, 1510 (1969)
- F. Bellesia, R. Grandi, U. M. Pagnoni, R. Trave, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 851 (1979)
- G. Haufe, E. Kleinpeter, M. Mühlstädt, J. Graefe, *Monatsh. für Chem.* **109**, 575 (1978)
- T. Hino, H. Miura, T. Nakamura, R. Murata, M. Nakagawa, *Heterocycles* **3**, 805 (1975); *Chem. Abstr.* **84**, 59097 (1976)
- (a) E. Demole, P. Enggist, *Chem. Commun.* **264** (1969); (b) *Helv. Chim. Acta* **54**, 456 (1971); (c) *Ibid.*, **54**, 1845 (1971); (d) *Ibid.* **56**, 2053 (1973)
- O. Tanaka, N. Tanaka, T. Ohsawa, Y. Iitaka, S. Shibata, *Tetrahedron Letters* **4235** (1968); M. Nagai, N. Tanaka, S. Ichikawa (N. Miyahara), O. Tanaka, *Ibid.*, **4239** (1968)
- P. Kočovský, V. Černý, *Collection Czech. Chem. Commun.* **43**, 327 (1978)
- P. Kočovský, V. Černý, *Ibid.* **45**, 3030 (1980)
- P. Kočovský, L. Kohout, V. Černý, *Ibid.* **45**, 559 (1980)
- P. Kočovský, F. Tureček, *Ibid.* **46**, 2877 (1981)
- M. Lj. Mihailović, D. Marinković, unpublished results
- Z. Kumazawa, R. Iriye, *Tetrahedron Letters* **927** (1970)
- J. F. Bagli, P. F. Morand, R. Gaudry, *J. Org. Chem.* **28**, 1207 (1963)
- P. Kočovský, V. Černý, *Collection Czech. Chem. Commun.* **45**, 3023 (1980); P. Kočovský, *Ibid.* **45**, 2998 (1980)
- P. Kočovský, V. Černý, *Ibid.* **43**, 1924 (1978); P. Kočovský, V. Černý, M. Synácková, *Ibid.* **44**, 1483 (1979)
- P. Kočovský, V. Černý, *Ibid.* **42**, 353 (1977)
- W. J. Lown, A. V. Joshua, *Can. J. Chem.* **55**, 122, 131 (1977)
- C. Walling, A. Padwa, *J. Org. Chem.* **27**, 2976 (1962)
- (a) D. Cagnaire, *Bull. Soc. Chim. France* **1813** (1960); D. Cagnaire, *C. R. Acad. Sci. Paris* **248**, 420 (1959); (b) C. D. Hurd, H. Jenkins, *Carbohydrate Research* **2**, 240 (1960); see also R. U. Lemieux, B. Fraser-Reid, *Canad. J. Chem.* **43**, 1460 (1965).

KINETICS OF THE REACTION OF Cr(III) WITH Ca(II)-EDTA COMPLEXES

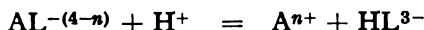
SOFIJA SARIĆ and IVAN J. GAL

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001,

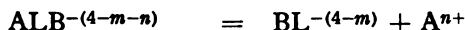
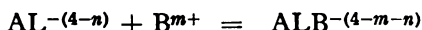
(Received 4 June 1982)

The kinetics of the electrophilic substitution of Cr(III) ions in Ca(II)-EDTA complexes has been investigated spectrophotometrically in the pH range 3—5, at 25—45°, in the presence of a large excess of Na₂[CaL] (L⁴⁻ = ethylenediaminetetraacetato ion). The main product is the quinquedentate complex [Cr(H₂O)HL], which is formed by a dissociative path with a first-order rate-determining step. Above pH 4.1 a second first-order process also participates in the formation of the product. The latter process might belong to an associative reaction path.

The kinetics of cation substitution in ethylenediaminetetraacetato complexes has been extensively studied with bivalent cations, and according to Bydalek and Margerum¹, two main reaction paths can be discerned. The first one is a dissociative mechanism, as, for example, for cations Aⁿ⁺ and B^{m+}:



(L⁴⁻ is the ethylenediaminetetraacetato ion). As a rule, this mechanism is acid-dependent. The second path is an associative mechanism, usually acid-independent, which proceeds through a binuclear intermediate:



Data on the displacement of trivalent cations are rather scarce and involve the reactions of Fe²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ with ethylenediaminetetraacetatoaluminate(III) ion², in which the rate-determining step is the dissociation of protonated Al(III)-EDTA complexes. No data on electrophilic substitution of Cr(III) ions in EDTA complexes of bivalent cations are reported, and only few data on ligand-exchange reactions of Cr(III)³.

The reaction of Cr(III) with EDTA has been extensively investigated⁴⁻⁷ and can be shortly summarized as follows. In acidic solutions, the main complex is [Cr(H₂O)HL] in which the EDTA ligand is quinquedentate with a protonated carboxylato group, whereas one water molecule is firmly coordinated to Cr(III).

At low pH, that complex can be further protonated; at high pH, species like $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^-$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{L}(\text{OH})]^{2-}$ and $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{L}(\text{OH})_2]^{3-}$ are formed. Attempts to identify a sexidentate complex, as CrL^- , were unsuccessful⁷.

The present paper reports kinetic data on the electrophilic substitution reaction



in acidic solutions (pH 3–5). Preliminary experiments have shown that the main product is, indeed, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$, which has been identified by its absorption spectrum⁵, reproduced in Fig. 1. Since the investigated system is rather complicated

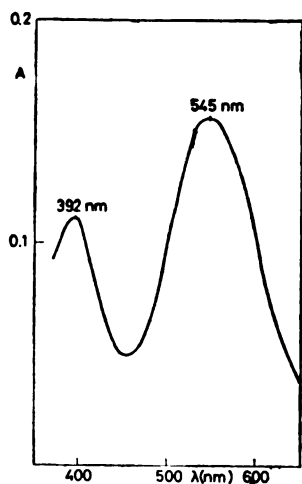
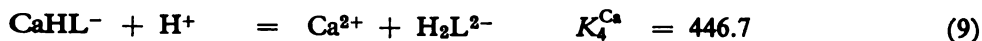


Fig. 1. Absorption spectrum of the complex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{HL}]$ measured in solution: $8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Na}_2[\text{CaL}] + 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 25° , pH 4.89.

and involves equilibria between several species, all kinetic studies have been made in the presence of a large excess of one component, $\text{Na}_2[\text{CaL}]$. This provides following advantages: (1) constant ionic strength without addition of a third electrolyte; (2) easy pH regulation and, owing to the buffer capacity of CaL^{2-} , kinetic runs can be made at constant pH; (3) reaction rates are independent of the concentration of EDTA species.

Preliminary experiments have also shown that the reaction of eq. (1) is practically irreversible, as expected from the values of formation constants of CaL^{2-} , CaHL^- , $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$ and $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{L}^-$ (eqs (6), (7), (10) and (11)). In the discussion of the reaction mechanism, the following equilibria and equilibrium constants are relevant:





The above equilibrium constants are taken or calculated from data of ref. 8 and they refer to 25° and ionic strength $I_c \approx 0.1$, except the value of K_3 of eq (12), taken from ref. 5 and obtained at $I_c \approx 0.05$.

EXPERIMENTAL

Stock solutions of $\text{Na}_2[\text{CaL}]$ have been prepared from equivalent amounts of calcium oxide and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid. The stock solution of Cr(III) was in the form of $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Samples for kinetic measurements were prepared in volumetric flasks by adding the desired amounts of thermostated stock solutions and a previously determined small amount of HNO_3 to adjust the pH at desired level. The time required for sample preparation was negligible compared to the time intervals of measurements. Simultaneously with spectrophotometric measurement, (at the 545 nm absorption peak of $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$), the pH of the samples has been followed to check its constancy. Spectrophotometric measurements were made with a Beckman instrument in a thermostated cell-compartment.

From the total concentration of $\text{Na}_2[\text{CaL}]$, using the balance-equations for EDTA and Ca(II) and the equilibrium constants of eqs (2)–(12), the following expressions for the concentrations of the species CaL^{2-} , CaHL^- , H_2L^{2-} and HL^{3-} can be derived:

$$[\text{CaL}^{2-}] = (c_A - u)/(1 + K_3^{\text{Ca}} h) \quad (13)$$

$$[\text{CaHL}^-] = (C_A - u) K_3^{\text{Ca}} h / (1 + K_3^{\text{Ca}} h) \quad (14)$$

$$[\text{H}_2\text{L}^{2-}] = u/\alpha \quad (15)$$

$$[\text{HL}^{3-}] = u/\alpha K_2^{\text{H}} h \quad (16)$$

Here, c_A is the total $\text{Na}_2[\text{CaL}]$ concentration, and u is the positive real root of the quadratic equation:

$$c_A - u - u^2 \left(\frac{1 + K_3^{\text{Ca}} h}{\alpha h^2 K_3^{\text{Ca}} K_4^{\text{Ca}}} \right) = 0$$

Further, $\alpha = 1 + 1/K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} h^2 + 1/K_2^{\text{H}} h + K_3^{\text{H}} h + K_3^{\text{H}} K_4^{\text{H}} h^2$, and $h = [\text{H}^+]$.

Taken strictly, eqs (13)–(16) give the initial concentrations of the species, at zero time. However, if c_A , the total concentration of $\text{Na}_2[\text{CaL}]$, is in large excess over c_B , the total concentration of Cr(III), one can neglect the amount of EDTA bound to chromium, so that the concentrations given by eqs (13)–(16) are practically time-independent and constant at constant

pH. In Table I are listed the concentrations of four important EDTA species in solutions of given c_A value, but different pH, as used in the kinetic studies. These data are obtained with eqs (13)–(16).

TABLE I. Concentrations of CaL^{2-} , CaHL^- , H_2L^{2-} and HL^{3-} (mol dm^{-3}) in the pH range 3–5 ($c_A = 0.036 \text{ mol dm}^{-3}$), according to eqs (13)–(16).

pH	$[\text{CaL}^{2-}] \times 10^3$	$[\text{CaHL}^-] \times 10^3$	$[\text{H}_2\text{L}^{2-}] \times 10^3$	$[\text{HL}^{3-}] \times 10^3$
4.86	3.368	0.5095	0.1713	8.591
4.10	2.485	2.164	0.8586	7.480
3.82	1.817	3.014	1.377	6.294
3.48	0.9015	3.272	2.040	4.265
3.21	0.3661	2.474	2.285	2.564

KINETIC MEASUREMENTS

Figs 2–5 summarize the kinetic data. As seen from Figs 2 and 3, up to pH 4.10, in all cases, after an induction time t_0 (when only slight changes in absorbance occur), a first order rate-expression is obtained. The straight lines represent the equation $\ln[(A_\infty - A_t)/(A_\infty - A_0)] = -k(t - t_0)$, valid for $t \geq t_0$ (see next section). The absorbances A_0 , A_t and A_∞ refer to zero time, time t , and infinite time. The rate constant obtained is pH-dependent and increases with decreasing hydrogen ion concentration. This first-order rate expression for different Cr(III)

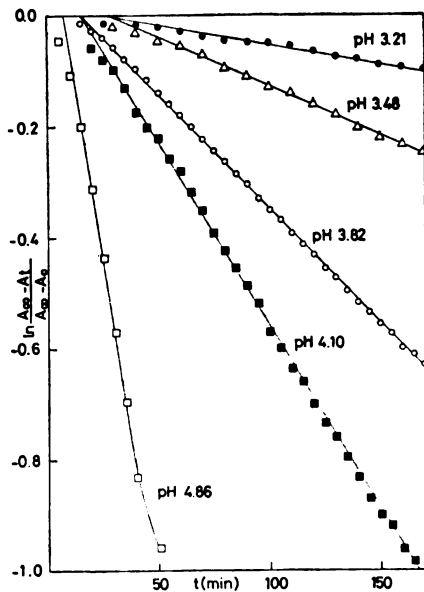


Fig. 2. Kinetic measurements $\ln[(A_\infty - A_t)/(A_\infty - A_0)]$ vs. time, at different pH values of the solution: $0.036 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2[\text{CaL}] + 0.001 \text{ Cr}(\text{NO}_3)_3$. (25° , $I_0 = 0.12$, $\lambda = 545 \text{ nm}$). Straight lines represent eq. (49). For pH 4.86 see Fig. 4.

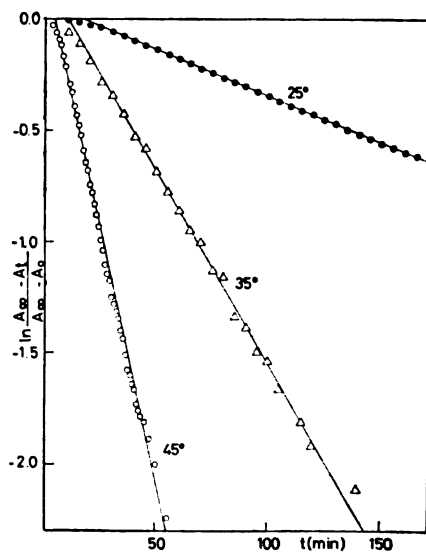


Fig. 3. Kinetic measurements at pH 3.82, at three temperatures. Other data as in Fig. 2.

concentrations is shown in Fig. 5. In contrast to the kinetic data at lower pH, at pH 4.86 no simple rate expression is obtained (Fig. 4). The lines fitted to the experimental points in Fig. 4 are based

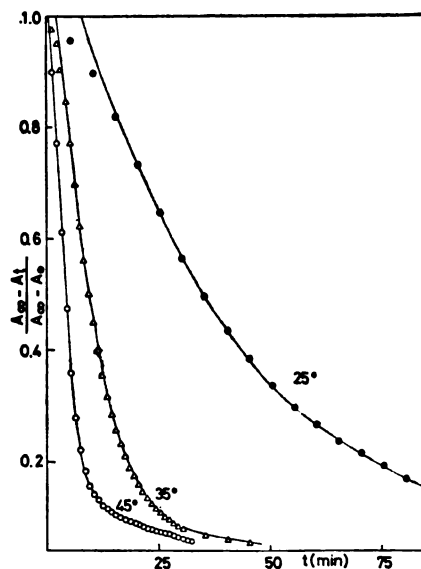


Fig. 4. Kinetic measurements, $(A_{\infty} - A_t) / (A_{\infty} - A_0)$ vs. time, at pH 4.86, at three temperatures. Other data as in Fig. 2. The lines represent eq. (48), fitted to the experimental points by means of a computer program.

on a mechanism that is discussed in the next section. They have been obtained with a computer program and represent the following integral rate-equation (valid at $t \geq t_0$):

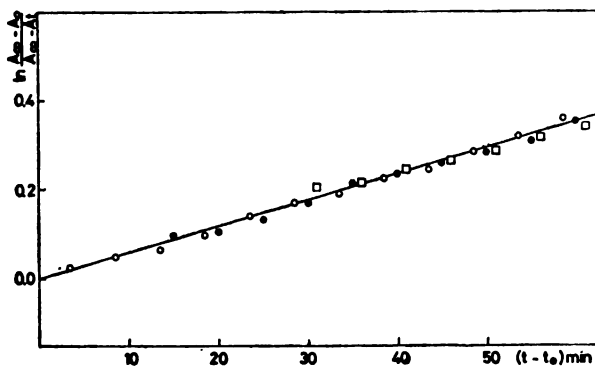


Fig. 5. First order rate equation $\ln [(A_{\infty} - A_t) / (A_{\infty} - A_0)]$ vs. $(t - t_0)$. Concentration of $\text{Na}_2[\text{CaL}]$ $0.036 \text{ mol dm}^{-3}$, pH 4.10, 25°C . Concentration of Cr(III): $\square$ 5×10^{-4} , $\circ$ 1×10^{-3} , $\bullet$ 1.5×10^{-3} .

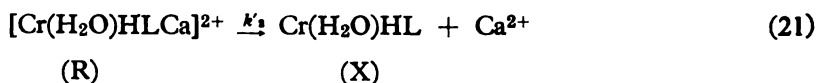
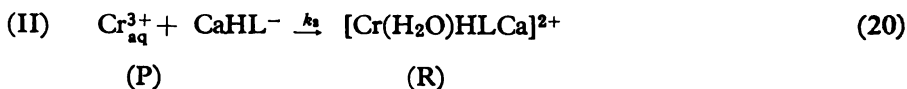
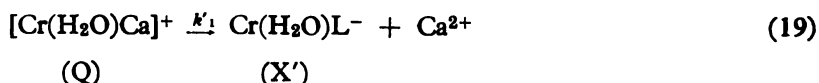
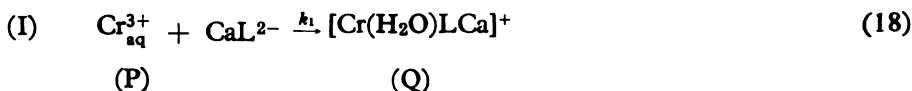
$$(A_{\infty} - A_t) / (A_{\infty} - A_0) = \gamma \exp [-k_1(t - t_0)] + (1 - \gamma) \exp [-k_2(t - t_0)]. \quad (17)$$

Thus, the extent of the reaction is expressed as a sum of two first-order processes with rate constants k_1 and k_2 . The coefficients γ and $(1 - \gamma)$ give the fractional participation of each process in the over-all rate ($0 < \gamma < 1$). The data in Fig. 4 show that k_1 and k_2 are strongly temperature dependent.

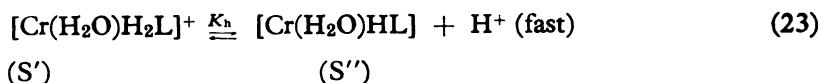
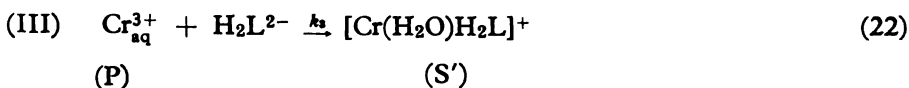
A mechanism, which is consistent with all the kinetic data obtained is proposed and discussed in the next section.

MECHANISMS

Let us anticipate that three reaction paths occur simultaneously and contribute to the formation of the $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$ or $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{L}^-$ complex. (These two complexes are in a fast equilibrium, according to eq. (12)). Path I and II are associative mechanisms, whereas path III belongs to a dissociative mechanism.



The third path is based on the same mechanism as the reaction of $\text{Cr}(\text{III})$ with EDTA in acidic solutions⁵, assuming a constant concentration of H_2L^{2-} as a result of the equilibria of eqs (9), (3) and (4).



The species S' and S'' are intermediates with $\text{Cr}(\text{III})$ bound only to acetato groups⁵ so that no Cr-N bonds are established and, consequently, no chelate rings are formed. We shall assume similar structure for other intermediates, denoted []. In contrast, the products X and X' are true chelates and absorb strongly at 545 nm. The species $\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+}$ include all $\text{Cr}(\text{III})$ species not bound to EDTA ($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, etc.).

Let the concentrations of species P, Q, R, S', S'', X and X' be p , q , r , s' , s'' , x , x' . These concentrations are, of course, time-dependent. Then, from eqs (18), (20) and (22) one can derive the following differential rate-equation:

$$-dp/dt = (k_1[\text{CaL}^{2-}] + k_2[\text{CaHL}^-] + k_3[\text{H}_2\text{L}^{2-}])p$$

or

$$-dp/dt = k_p p \quad (25)$$

and

$$k_p = k_p^I + k_p^{II} + k_p^{III} \quad (26)$$

$$k_p^I = k_1[\text{CaL}^{2-}]; \quad k_p^{II} = k_2[\text{CaHL}^-]; \quad k_p^{III} = k_3[\text{H}_2\text{L}^{2-}] \quad (27)$$

since $[\text{CaL}^{2-}]$, $[\text{CaHL}^-]$ and $[\text{H}_2\text{L}^{2-}]$ are constant at constant pH, owing to the large excess of Ca-EDTA. Taking now into account that $p_0 = c_B$ (the total concentration of Cr(III)) when $t = 0$, one obtains from eq. (25):

$$p = c_B \exp(-k_p t). \quad (28)$$

From eqs (18), (19), (27) and (28) the following differential rate equation is derived:

$$-dq/dt = k'_1 q - k_1 p [\text{CaL}^{2-}] = k'_1 q - k_p^I c_B \exp(-k_p t). \quad (29)$$

Since $q_0 = 0$ when $t = 0$, the solution of this linear first-order differential equation is:

$$q = \frac{c_B k_p^I}{k'_1 - k_p} [\exp(-k_p t) - \exp(-k'_1 t)]. \quad (30)$$

Similarly, the dependence of the concentration of species R on time is:

$$r = \frac{c_B k_p^{II}}{k'_2 - k_p} [\exp(-k_p t) - \exp(-k'_2 t)] \quad (31)$$

In the same way can be treated eqs (22)–(24) of path III, but the fast equilibrium of eq. (23) must be taken into account. Let be, according to eq. (23):

$$s = s' + s'' = s''(1 + h/K_h)$$

or

$$s'' = s[K_h/(K_h + h)]. \quad (32)$$

Here, $h = [\text{H}^+]$. The differential rate equation based on eqs (22)–(24) is:

$$-ds/dt = k_3 s'' - k_3 [\text{H}_2\text{L}^{2-}]p.$$

Combining the above equation with eqs (27), (28) and (32), one obtains:

$$-ds/dt = k_3 s - k_p^{III} c_B \exp(-k_p t). \quad (33)$$

The rate constant k_3^s depends on $[H^+]$ and is defined by eq. (34).

$$k_3^s = k'_3 K_h / (K_h + h). \quad (34)$$

As in the case of q and r , the solution of the linear first-order differential equation (33) is:

$$s = \frac{c_B k_p^{III}}{k_3^s - k_p} [\exp(-k_p t) - \exp(-k_3^s t)] \quad (35)$$

The integral rate equation. The total concentration of chromium can be expressed as

$$c_B = p + q + r + s + x + x'. \quad (36)$$

Here, $s = s' + s''$, and according to eq. (12):

$$x' = x / K_3 h. \quad (37)$$

The last two equations give:

$$x(1 + 1/K_3 h) = c_B - p - q - r - s. \quad (38)$$

The absorbance of a solution measured at 545 nm at time t depends only on the concentrations of the products, x and x' , and their molar absorptivities, a_x and a'_x . The species P, Q, R, S' and S'', since they do not form chelate rings, have almost negligible absorbances. If this conjecture is correct, (so far, it has been proven for the intermediates S' and S''⁵), one might assume, without introducing an appreciable error, that those species have a common, almost negligible molar absorptivity a_0 , so that $a_0 \ll a_x, a'_x$. Then the absorbance equation is (for $l=1$ cm):

$$A_t = (p + q + r + s)a_0 + xa_x + xa'_x / K_3 h \quad (39)$$

At $t = 0$, $p_0 = c_B$ and the concentrations of all other species is zero. Then eq. (39) gives:

$$a_0 = A_0 / c_B \quad (40)$$

At $t \rightarrow \infty$, $p = q = r = s = 0$, and x_∞ and A_∞ are, according to eqs (38) and (39), respectively,

$$x_\infty (1 + 1/K_3 h) = c_B, \quad A_\infty = x_\infty (a_x + a'_x / K_3 h)$$

The last two equations give:

$$a_x + a'_x / K_3 h = A_\infty / c_B (1 + 1/K_3 h). \quad (41)$$

Combining eqs (38)–(41), gives:

$$Y = (p + q + r + s) / c_B \quad (42)$$

where

$$Y = (A_\infty - A_t) / (A_\infty - A_0).$$

Inserting now eqs (28), (30), (31) and (35) into eq. (42), one obtains an integral kinetic equation in the required form of $Y = f(t)$.

$$Y = \exp(-k_p t) \left(1 - \frac{k_p^I}{k_p - k'_1} - \frac{k_p^{II}}{k_p - k'_2} - \frac{k_p^{III}}{k_p - k'_3} \right) + \frac{k_p^I}{k_p - k'_1} \exp(-k'_1 t) + \frac{k_p^{II}}{k_p - k'_2} \exp(-k'_2 t) + \frac{k_p^{III}}{k_p - k'_3} \exp(-k'_3 t). \quad (43)$$

The observed kinetic expressions (Figs 2—5) are considerably simpler, and therefore we shall consider several special cases which simplify eq. (43). For example, if the first step in each reaction path is slow and rate-determining, $k_p \ll k'_1, k'_2, k'_3$, so that the last three exponential terms in eq. (43) can be neglected, and eq. (43) is reduced to

$$\ln Y = -k_p t + b \quad (44)$$

$$b = \ln(1 - k_p^I/k'_1 - k_p^{II}/k'_2 - k_p^{III}/k'_3). \quad (45)$$

Eq. (44) can be derived directly from eqs (18)—(24) if the steady-state approximation is applied to the intermediates. Introducing the quantity $t_0 = b/k_p$, where t_0 is an apparent induction time, one obtains:

$$\ln Y = -k_p(t - t_0). \quad (46)$$

This equation is mathematically identical to the rate expressions obtained below pH 4.86. However, eq. (46) has a physical meaning insofar as one can prove that k_p depends on the concentrations of CaL^{2-} , CaHL^- and H_2L^{2-} , (or each of these concentrations single, or in pairs), as required by eqs (26) and (27). We have tried to prove this, but without success. Every combination of two or three simultaneous reaction paths gave at least one negative value for the rate constants k_1 , k_2 and k_3 of eqs (18), (20) and (22). When only one reaction path is assumed to be operative, no constant value for the rate constant at different pH values is obtained. Hence, eq. (46) is ruled out, and we conclude that the first steps of the reaction paths cannot be rate-determining.

The second special case that simplifies eq. (43) is opposite to the previous. Namely, if $k_p \gg k'_1, k'_2, k'_3$, the second steps of the three reaction paths are rate-determining. In that case, one can anticipate an induction time t_0 necessary for the rapid formation of intermediates Q, R and S. After t_0 elapsed, the first exponential term on the right-hand side of eq. (43) can be neglected and one obtains:

$$Y = \alpha \exp[-k'_1(t - t_0)] + \beta \exp[-k'_2(t - t_0)] + \gamma \exp[-k'_3(t - t_0)] \quad (47)$$

$$\alpha = k_p^I/k_p; \beta = k_p^{II}/k_p; \gamma = k_p^{III}/k_p; t \geq t_0. \quad (47a)$$

Also, according to eq. (26):

$$\alpha + \beta + \gamma = 1$$

The coefficients α , β and γ are fractions which show the participation of each reaction path in the over-all kinetics. If only two reaction paths occur, say path III and path „j“, eq. (47) is reduced to

$$\ln Y = \gamma \exp[-k_3^j(t-t_0)] + (1-\gamma) \exp[-k_j(t-t_0)]. \quad (50)$$

Such a type of equation has been obtained at pH 4.86 (Fig. 4). In eq. (48), k_3^j depends on $[H^+]$ according to eq. (34). At lower pH, a simple first-order rate equation is obtained (Figs 2 and 3), and since its rate constant depends on pH, we have assumed that only one reaction path is possible, path III. Namely, the only second step that depends on pH belongs to path III (eqs (23) and (24)). Thus, if in certain pH range $k_p^{III} \gg k_p^j$ (see eqs (27) and Table I), then $\gamma \rightarrow 1$, and eq. (48) gives:

$$\ln Y = -k_3^j(t-t_0). \quad (51)$$

One must prove, of course, that k_3^j depends on the hydrogen ion concentration as required by eq. (34).

RESULTS AND DISCUSSION

All observed rate constants are listed in Table II. At pH values below 4.86, eq. (49) is valid and the observed k_3^j values are listed in the third column. At pH 4.86, eq. (48) is valid, and the two rate constants obtained, with the value of the coefficient γ , are listed in the lower section of Table II. The rate constant with higher value has been identified as k_3^j and is listed in the third column of the upper section of the Table. Next, all observed k_3^j values have been tested whether they agree with eq. (34), and the equilibrium constant K_h as well as the rate constant

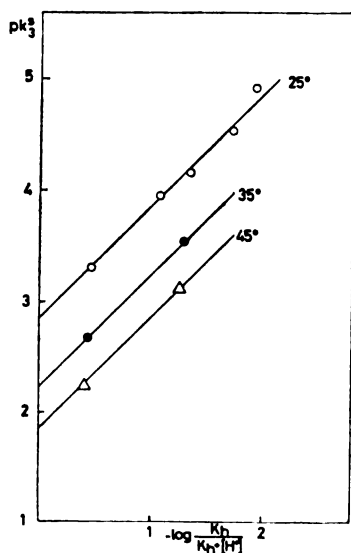


Fig. 6. Eq. (34) expressed as

$$p k_3^j = -\log \left(\frac{K_h}{K_h + [H^+]} \right), \text{ for } K_h$$

 $0.733 \times 10^{-5} \text{ (25°), } 0.81 \times 10^{-5} \text{ (35°)}$
 and $0.903 \times 10^{-5} \text{ (45°)}.$

k'_3 have been calculated. Fig. 6 presents the dependence of $p k'_3$ on $\log \left(\frac{K_h + h}{K_h} \right)$,

as required by eq. (34). The rate constants k'_3 for three temperatures are listed in the fifth column of Table II, and the enthalpy and entropy of activation, relevant to k'_3 , in the last column. The activation entropy is negative, as expected for the process described by eq. (24), which is, in fact, the rate of chelate ring formation. No attempts have been made to calculate activation parameters related to the rate constant k_j , since this rate constant still needs unambiguous identification.

Taking into account all the results obtained, the following is concluded about the mechanism of the reaction in acidic solutions. The main product is $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$ which is formed by a dissociative reaction path described by eqs (22)–(24). The rate-determining step is the slow formation of Cr–N bonds, i.e. chelate rings, as in the reaction of Cr(III) with EDTA in the absence of calcium⁵. At pH 4.86, this rate-determining step is coupled to a slower, apparently first-order process, whose rate constant (k_j) has been evaluated, but the present data are insufficient to identify that process exactly.

TABLE II. Rate constants and activation parameters ($I_e = 0.12$)

T/K	pH	$k_3^s/\text{s}^{-1} \times 10^4$	$K_h \times 10^5$	$k_3^s/\text{s}^{-1} \times 10^3$	Activation parameters
298	4.86	5.05	0.733	1.41	$\Delta H^\ddagger = 86.3$ kJ mol ⁻¹
	4.10	1.12			
	3.82	0.688			
	3.48	0.298			
	3.21	0.120			
308	4.86	22.3	0.810	5.90	$\Delta S^\ddagger = -10$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
	3.82	2.93			
318	4.86	58.3	0.903	14.1	
	3.82	7.62			
pH 4.86 (eq. (48)):					
298 K: $\gamma = 0.81$;		$k_3^s = 5.05 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$;	$k_j = 2.00 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$		
308 K: $\gamma = 0.86$;		$k_3^s = 2.23 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$;	$k_j = 5.33 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$		
318 K: $\gamma = 0.83$;		$k_3^s = 5.83 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$;	$k_j = 6.67 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$		

* Estimated error ± 5 –10%.

Several facts support this conclusion. First, the distribution of EDTA species in Table I show that a considerable amount of H_2L^{2-} is present in the system; at pH below 3.8, H_2L^{2-} is, in fact, the major species. The presence of free EDTA ligands is a prerequisite for the dissociative path. Second, the de-

pendence of the observed rate constants (k_3^*) on hydrogen ion concentration is in good agreement with the proposed mechanism (see Fig. 6), as required by eq. (34). Third, the kinetic data for the rate-determining step are essentially in agreement with those reported for the reaction of Cr(III) with H_2L^{2-} . Namely, if one assumes that Hamm's rate constant for his first slow process is rate-determining for the formation of the $Cr(H_2O)HL$ complex⁵ the following comparison can be made. Hamm's pK values at $I_c = 0.05$ are 2.99 (25.2°) and 2.34 (37.3°); our values (pK_3^*) at $I_c = 0.12$ are 2.85 (25.0°) and 2.23 (35.0°). Hamm's pK_h value is 4.92 (31.0°) and $\Delta H^\ddagger$ 89 kJ mol⁻¹; our values are 5.09 (35.0°) and 86 kJ mol⁻¹. The agreement is reasonable, taking into account the difference in ionic strength.

The appearance of an additional slow process at pH 4.86 might indicate that at higher pH values another mechanism prevails. This second process could be a slow step of the associative path I (eqs (18) and (19)), since at higher pH, CaL^{2-} is the major species. Another possibility, that cannot be ruled out, is the first step of path III (since k_p^{III} decreases with decreasing H_2L^{2-} concentration and the latter decreases with increasing pH), or a step involving a hydroxo-complex of the product. Anyway, in order to elucidate that slow process, further investigation at higher pH is required, although the formation of complexes of the type $[Cr(H_2O)L(OH)_n]^{-(n+1)}$ ⁷ might complicate the system considerably.

Acknowledgement. Thanks are due to the Research Fund of SR Serbia for financial support.

ИЗВОД

КИНЕТИКА РЕАКЦИЈЕ Cr(III) са Ca(II)-EDTA КОМПЛЕКСИМА

СОФИЈА САРИЋ и ИВАН Ј. ГАЛ

*Хемијски Институт, Природно-математички факултет, Универзитет у Београду,
11001 Београд*

Кинетика електрофилне супституције Cr(III) у Ca(II)-EDTA комплексима испитана је спектрофотометријски у pH области 3—5, при 25—45°, у присуству великог вишка $Na_2[CaL]$ (L^{4-} је етилендиаминтетраацетато-јон). Главни продукт реакције је петодентатни комплекс $[Cr(H_2O)HL]$ који настаје дисоцијативним механизмом. Брзину реакције одређује један кинетички процес првог реда. Изнад pH 4,1 један додатни спори процес такође учествује у стварању продукта; тај би могао да припада једном асоцијативном механизму.

(Примљено 4. јуна 1982)

REFERENCES

1. T. J. Bydalek, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **2**, 678 (1963)
2. R. R. Das, T. R. Bhat, J. Shankar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1691 (1968)
3. D. Banerjee, P. Chandhuri, *Ibid.* **32**, 2697 (1970)
4. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, *Helv. Chim. Acta* **31**, 459 (1948)
5. R. E. Hamm, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5670 (1953)
6. C. Furlani, G. Morpurgo, G. Sartori, *Z. Anorg. Chem.* **303**, 1 (1961)
7. R. N. F. Thorneley, A. G. Sykes, P. Gans, *J. Chem. Soc. (A)*, 1494 (1971)
8. L. G. Sillén and A. G. Martin (compilers), „*Stability Constants of Metal Complexes*“, The Chemical Society, London 1964.

THERMOMETRIC TITRATION OF HALIDES IN MOLTEN HYDRATED CALCIUM NITRATE

ISTVÁN J. ZSIGRAI and DEZSŐ B. BARTUSZ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad,
Yugoslavia*

(Received 16 May 1982)

A method for thermometric precipitation titrations of both silver and halide ions in molten calcium nitrate tetrahydrate at 55°C is described. Halide ions in molten salt solution were titrated with an aqueous solution of silver nitrate and *vice versa*. The change in temperature during the titration was followed by means of a thermistor bridge coupled with a recorder. Amounts of 0.1 to 0.5 millimoles of halides and silver ions were determined with a relative error below 1% and standard deviation of the mean less than 1%.

The first thermometric titrations in molten salts were described by Jordan *et al.*^{1,2} They titrated halide ions in a molten lithium nitrate — potassium nitrate eutectic with silver nitrate in the same melt at 158°. They also proposed a setup for thermometric titration in molten salts at elevated temperature. The drawback of the method was the need to keep the titrant in melt at an elevated temperature and the titrant manipulation (e.g. filling the burette) required a special technique. When the low-temperature melts, such as the aqueous nitrate melts, are involved, the manipulation technique is much simpler, since some of the salts melt at only 10—20° above room temperature.

In view of the above, we developed a method for determination of chloride, bromide and iodide in molten calcium nitrate tetrahydrate by thermometric titration with the aqueous solution of silver nitrate, and for determination of silver with a halide solution, respectively. Calcium nitrate tetrahydrate melts at 42°r hence it is possible to use the setup and manipulation technique differing only slightly from those usually employed for aqueous solutions.

EXPERIMENTAL

Apparatus. The titration setup consisted of three main parts: adiabatic titration calorimeter, titration equipment, and temperature monitoring system.

As the adiabatic calorimeter served a Dewar vessel placed in a laboratory oven („Instrumentaria“ Zagreb), 36 dm³ in volume. On its upper part it had a hole, 4 cm in diameter, for the mechanical stirrer drive shaft, Teflon tube extension of the piston burette and leads for coupling the thermistor into the Wheatstone bridge. The oven temperature was regulated within $\pm 0.3^\circ$ and temperature fluctuations in the Dewar vessel did not exceed 0.001° during 15 minutes.

The temperature monitoring system consisted of a GM 104 (ITT) thermistor coupled in an Wheatstone bridge and a „Goerz Electro“, type Servogor RE 511 recorder. The thermistor was sealed in a thin-walled glass tube and had the following specifications: resistance at 25° 100 k Ω , dissipation constant 0.7 mW/K, effective resistance at 55° 25 k Ω . The e.m.f. for the

Wheatstone bridge was supplied by means of a 2.4-V battery. At the maximum sensitivity setting, the thermistor bridge yielded a temperature response of 0.16 K/mV. Full pen deflection of the recorder was 5 mV = 20 cm, so that 1 cm on the recorder chart corresponded to 0.04°. The chart speed was 3 cm/min.

For titrations we used an automatic Tolg burette of total volume of 0.60 cm³. Its piston was run by a synchronous motor with adjustable speed. In this work the applied titration rates were 0.2813 ± 0.0020 cm³/min and 0.1122 ± 0.0008 cm³/min. The piston burette was placed outside the oven and a Teflon tube (inner diameter 2 mm) served to transfer the titrant solution to the titration vessel. Inside the oven the tube was bent in a coil in order to allow the solution to acquire the oven temperature before entering the reaction vessel.

Chemicals and Solutions. All chemicals used were reagent grade. Calcium nitrate tetrahydrate (Kemika, Zagreb) was recrystallized from water. Sodium chloride (Kemika, Zagreb) was recrystallized from water acidified with HCl and dried by a prolonged heating at 500°. Potassium bromide (Merck) and potassium iodide (Merck) were used without purification. The solutions of NaCl ($1.505 \text{ mol dm}^{-3}$), KBr ($1.365 \text{ mol dm}^{-3}$) and KI ($1.393 \text{ mol dm}^{-3}$) were prepared by dissolving the necessary amount of the salts in re-distilled water and standardized with a standard AgNO₃ solution.

The standard $1.365 \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO₃ solution was prepared by dissolving the pure salt as a primary standard. The standard solutions of both halides and silver nitrate contained 2 mol dm^{-3} Ca(NO₃)₂ in order to minimize the heat of mixing of the Ca(NO₃)₂ melt and an aqueous solution during titration.

Procedure. The determinations were carried out in two ways. In the first procedure, into a Dewar vessel with 50 g of melt, an amount between 0.13 and 0.5 mmol of the titrated halide was added. The thermistor was put in to the melt and the vessel placed into the oven. After the temperature equilibration, the Wheatstone bridge was set up into a currentless state and the recorder was switched on. The end of the burette Teflon tube was inserted into the melt and the titration started at constant stirring of the melt. In the second procedure, a known amount of silver nitrate was added into the Dewar vessel and titrated with a standard solution of halide. From the volume of the titrant solution consumed, the amounts of halide and silver, respectively, were calculated. The advantage of the second method is that no special care has to be paid to the storage of halide

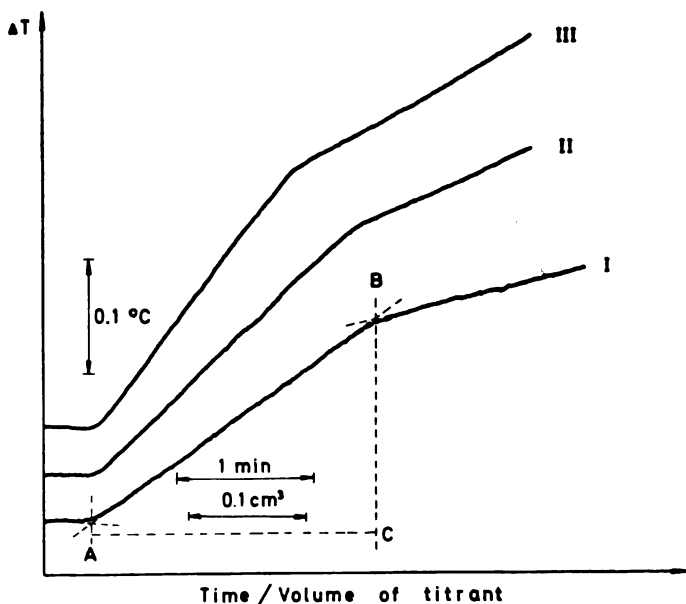


Fig. 1. Thermometric titration curves of halides with $1.365 \text{ mol dm}^{-3}$ silver nitrate solution. I, 0.3140 mmol NaCl; II, 0.2910 mmol KBr; III, 0.2142 mmol KI. Solvent: 50 g of Ca(NO₃)₂·4H₂O

solutions as it is necessary in titrations with silver nitrate solution. The later, being a relatively concentrated solution, under influence of light, decomposes significantly in the burette. For this reason it was necessary to clean the burette every day or, to protect the AgNO_3 solution from light very carefully.

Series of nine titrations for each halide were carried out in a range of concentrations between 2.6×10^{-3} and 1×10^{-2} mol kg^{-1} . The titrant concentrations were 100 to 500 times higher than the titrant melt, so that the volume of the titrant used in titrations varied between 0.09 and 0.4 cm^3 . It was observed that the precipitates coagulate faster, compared to the corresponding silver halides in aqueous solution.

RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 1 the thermometric titration curves of 0.3140 mmol of NaCl, 0.2910 mmol of KBr, and 0.2142 mmol of KI are shown. As it can be seen, the sharpest change on the titration curve is obtained in the titration of iodide, which is understandable if we bear in mind that silver iodide has the lowest solubility and highest enthalpy of formation of all silver halides. However, in all three cases, the curves with a sharp break at the beginning and in the end of titration, is obtainable. The heights of the titration curves correspond to the amount of heat liberated during the titration. These temperature jumps are, however, larger than it could be expected on the basis of the reaction enthalpy of formation of the corresponding silver halide in a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ melt³ and the heat capacity of the system. The reason for this discrepancy is the exothermic effect of mixing the melt with the aqueous titrant solution, so that the observed temperature change corresponds to the integral heat of silver halide precipitation and mixing of the melt with an aqueous solution. The titrant solutions contained 2 mol dm^{-3} $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, to diminish the temperature effect of the mixing. However, as it can be seen from the temperature increase after the equivalence point, the heat of mixing was significant and could not be eliminated completely, but this effect did not interfere with the determination. If the titration were performed with the titrant dissolved in the melt instead of aqueous solution, this effect could be eliminated, but it would complicate the setup without any significant increase in the accuracy of determination. The distance between the points A and C on the titration curve was taken as the measure of solution volume of the titrating reagent used. Since the standard solutions were prepared at room temperature and the titrations were carried out at 55°, the change in volume caused by the temperature difference was taken into account in calculation of the results. Besides, we eliminated this effect by measuring the solution aliquots both in their standardization and halide (silver) determination by means of the same piston burette and at the same temperature.

The results of determinations are given in Table I. The numbers in the last column show that the mean halide/silver ratios were between 0.99 to 1.01, very close to the theoretical ratio of 1.00. As it can be seen, it is possible to determine 0.13 to 0.5 mmol of halides (or silver) with an average relative error of 1% and with a precision better than 1%. The precision given in the last column represents the standard deviation of the mean value. The results, accuracy and precision, given in Table I correspond to both the titration of halides with silver nitrate and *vice versa*. In this respect there was no difference between the two procedures involved.

Acknowledgement: The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the SAP Vojvodina, Novi Sad.

TABLE I. Results of determination of halides by thermometric titration in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ melt

X ⁻	Theoretical millimoles	Found Experimental millimoles	Mole ratio X ⁻ /Ag ⁺
Cl ⁻	0.2043	0.2081	1.02
	0.2055	0.2081	1.01
	0.2367	0.2446	1.03
	0.2978	0.2981	1.00
	0.3038	0.2981	0.98
	0.3225	0.3262	1.01
	0.3434	0.3459	1.01
	0.4330	0.4359	1.01
	0.4740	0.4696	0.99
		mean value:	1.01 ± 0.005
Br ⁻	0.2552	0.2624	1.03
	0.2597	0.2527	0.97
	0.2669	0.2731	1.02
	0.2898	0.2991	1.03
	0.2910	0.2910	1.00
	0.3110	0.3136	1.01
	0.3203	0.3138	0.98
	0.3732	0.3584	0.96
	0.5244	0.5202	0.99
		mean value:	1.00 ± 0.008
I ⁻	0.1279	0.1250	0.98
	0.1472	0.1474	1.00
	0.1761	0.1771	1.01
	0.1791	0.1844	1.03
	0.2087	0.2052	0.98
	0.2142	0.2031	0.95
	0.2363	0.2292	0.97
	0.2809	0.2771	0.99
	0.3334	0.3359	1.01
		mean value:	0.99 ± 0.008

ИЗВОД

ТЕРМОМЕТРИЈСКА ТИТРАЦИЈА ХАЛОГЕНИДА У РАСТОПУ
ХИДРАТИСАНОГ КАЛЦИЈУМ-НИТРАТА

ИШТВАН Ј. ЖИГРАИ и ДЕЖЕ Б. БАРТУС

*Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду,
21000 Нови Сад*

Описана је метода за термометријску таложну титрацију сребра и халогенида у раствору калцијум-нитрата тетрахидрата на 55°. Халогенидни јони у раствору соли титровани су воденим раствором сребро-нитрата и обрнуто. Промена температуре у току титрације праћена је помоћу термисторског моста везаног за писач. Одређивање су количине од 0,13 до 0,5 милимола халогенида и сребра са релативном грешком до 1% и стандардном девијацијом средње вредности мањом од 1%.

(Примљено 16. маја 1982)

REFERENCES

1. J. Jordan, J. Meier, E. J. Billingham, J. Pendergrast, *J. Anal. Chem.* **31**, 1439 (1959)
2. Idem., *Ibid.* **32**, 651 (1960)
3. B. Burrows, S. Noersjamsi, *J. Phys. Chem.* **76**, 2759 (1972).

INVESTIGATION OF DEFECTS IN THE MICROCRYSTALLINE STRUCTURE OF BARIUM CARBONATE BY THE TRACER METHOD

SLAVICA BAČIĆ and ŽIVORAD VUKOVIĆ

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001
Belgrade, Yugoslavia*

(Received 27 October 1981; revised 9 June 1982)

Defects in the structure of microcrystalline BaCO_3 precipitated from aqueous solution was investigated by use of a radioactive tracer. The penetration of the tracer into the solid phase occurs into two stages: a) a very fast surface exchange and b) a tracer diffusion into the crystal bulk. The temperature dependence of self-diffusion of ^{133}Ba was found and the activation energy of defect disappearing due to crystal ageing of 36.8 kJ/mol as well as the activation energy of isotopic exchange of 51.2 kJ/mol were determined.

The sorption of microimpurities by ionic crystal sorbents is greatly affected by the quantity and the type of crystal disorders. The microcrystals obtained from supersaturated solutions have a rather imperfect structure¹. The investigation of defects elimination due to the microcrystal ageing is methodologically and experimentally very complex². The radioactive tracer method appears to be a very useful because such a fast process could be followed on microcrystals in contact with the mother solution³.

Self-diffusion of ^{133}Ba in the microcrystals of BaCO_3 was investigated. The process is determined by the rate of isotopic exchange between the solid and liquid phase as well as by defects elimination due to crystal ageing. In order to obtain the activation energies for both processes the technique of „pulse heating“ was applied.

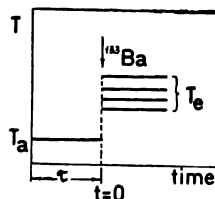


Fig. 1. Schematic presentation of the „pulse heating“ method. $t = 0$ is the time of tracer addition, τ the time of precipitation ageing, T_a —the temperature of ageing, T_e —the temperature of isotopic exchange.

EXPERIMENTAL

The BaCO_3 precipitate was obtained by mixing (addition time 2s) of the same volumes of equimolar BaCl_2 and Na_2CO_3 solutions by a propeller stirrer at a given temperature (T_a). At various time intervals of precipitation ageing (τ), the radioactive tracer ^{133}Ba was added (Fig. 1), the temperature of the system was abruptly changed to a new value (T_e) and the decrease of activity in the liquid phase was radiometrically recorded. For each chosen temperature of ageing, T_a , the self-diffusion of ^{133}Ba was followed for three different times ($\tau = 2, 15$ and 120 min.) and at four temperatures of exchange ($T_e = 293, 313, 333$, and 353 K).

RESULTS AND DISCUSSION

Typical experiments of ^{133}Ba penetration into the solid phase are presented on Figs 2 and 3. Figure 2 shows the change in tracer concentration in the liquid phase for various times of precipitation ageing at constant exchange and ageing

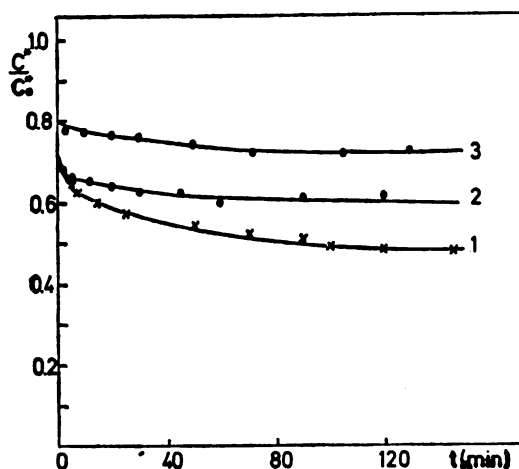


Fig. 2. Change of tracer concentration in solution at different times of precipitation ageing τ : 5 min (1), 30 min (2), 120 min (3). $T_s = 293\text{ K}$, $T_e = 313\text{ K}$.

temperatures. Figure 3 shows the change in tracer concentration depending on the exchange temperature at constant ageing time. These data show that the exchange occurs in two stages: a) the very fast process of surface exchange which terminates for less than 2 min, and b) the tracer diffusion into the crystal bulk. Therefore it is possible to separate the total intensity, I , of isotopic exchange into two parts:

$$I = I_{\text{surf}} + I_{\text{bulk}}$$

$$I_{\text{bulk}} = \left(1 - \frac{C^*}{C_0^*}\right) - \left(\frac{C_s^*}{C_0^*}\right)$$

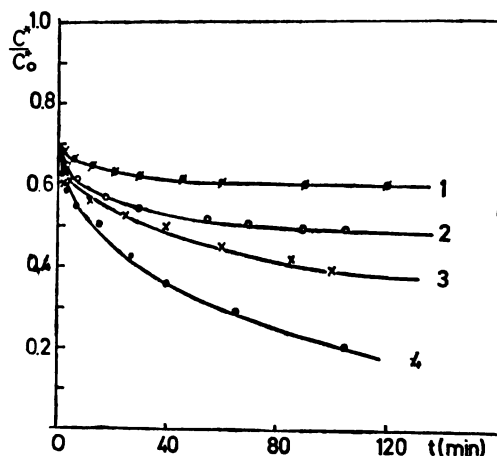


Fig. 3. Change of tracer concentration in solution as function of the exchange temperature T_e (K): 293 (1), 313 (2), 333 (3), 353 (4). $\tau = 30\text{ min}$, $T_s = 313\text{ K}$.

were C^* , C_0^* and C_s^* are tracer concentrations in the liquid phase at the time t , $t = 0$, and after the surface exchange took place, respectively.

The self-diffusion coefficient D is calculated from I_{bulk} on the basis of the equation developed for diffusion from well-stirred solutions of limited volume into a bulk of homogeneous spherical particles of similar size⁴:

$$I_{\text{bulk}} = \frac{2 \rho S}{C_m V \pi^{1/2}} \sqrt{Dt}$$

were ρ and S are the solid phase density and surface, respectively, C_m is the substance concentration in solution and V is the solution volume.

The self-diffusion of ^{133}Ba into the microcrystalline BaCO_3 is affected by the temperature at which exchange occurs and by the crystal disordering. If the tracer migration into the solid phase takes place according to the vacancy mechanism¹ then the temperature dependence of the coefficient of self-diffusion may be represented by the equation:

$$D = \omega(T) C(T, \tau)$$

were $\omega(T)$ is the factor describing the temperature dependence of translatory atom shifting in the solid phase and $C(T, \tau)$ is the diffusion coefficient dependence on precipitation ageing and the temperature of ageing. Determination of the activation energy of isotopic exchange (U) and the activation energy of defect disappearance due to crystal ageing (W), necessitates the separation of their influence on diffusion. If we assume first order kinetics for defect disappearing i.e. $C = C_0 \exp(-\alpha\tau)$ and validity of the Arrhenius equation for the temperature dependence of the rate constant, eq. (4) becomes:

$$D = \omega_0 \exp(-U/RT) C_0 \exp\{[\alpha_0 \exp(-W/RT_a)]\tau\}$$

The quantities W and U may be calculated when one of the parameters T_e , T_a and τ are varied and retaining a constant value for the others. Retaining T_a , $T_e = \text{const.}$, the slope of $\ln D = f(\tau)$ determines the function $\Gamma = \alpha_0 \exp(-W/RT_a)$. These experiments were carried out at three different temperatures T_a and the activation energy of defect disappearance $W = 36.8 \text{ kJ/mol}$ was obtained from the graph $\ln \Gamma$ vs. $1/T_a$. In the same manner the self-diffusion coefficient was determined for different T_e , retaining T_a , $\tau = \text{const.}$ and from the graph $\ln D$ vs. $1/T_e$ the isotopic exchange activation energy $U = 51.2 \text{ kJ/mol}$ was calculated.

The above value for the activation energy of isotopic exchange is in good agreement with previously reported values for similar systems^{3,5}. The investigation of the disappearance of defects due to crystal ageing should provide a basis for the solution of the practical task of improving sorption properties of microcrystals.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ ДЕФЕКТА У МИКРОКРИСТАЛИМА БАРИЈУМ-КАРБОНАТА
МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНИХ ИНДИКАТОРА

СЛАВИЦА БАЧИЋ и ЖИВОРАД ВУКОВИЋ

Институт за нуклеарну науку „Борис Кидрич“, б.бр. 522, 11001 Београд

Дефектна структура микрокристала BaCO_3 таложених из водених раствора испитивана је употребом радиоактивних индикатора. Улазак индикатора у чврсту фазу одвија се у две фазе: а) врло брза површинска измена и б) дифузија индикатора у запремину кристала. Нађена је температурска зависност самодифузије ^{133}Ba и одређене су активационе енергије за одлазак дефеката услед старења $W = 36.8 \text{ kJ/mol}$ и за изотопску измену $U = 51.2 \text{ kJ/mol}$.

(Примљено 27. октобра 1981; ревидирано 9. јуна 1982)

REFERENCES

1. S. Lazić, Ž. Vuković, I. V. Melikhov, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **45**, 85 (1980)
2. K. H. Lieser, H. Mager, G. Pallikaris, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **105**, 35 (1977)
3. I. V. Melikhov, Zh. Vukovich, B. D. Bebylitsyn, *Zh. Fiz. Khim.* **46**, 1121 (1972)
4. I. V. Melikhov, Zh. Vukovich, *Ibid.* **46**, 328 (1972)
5. R. M. Barrer, L. V. C. Rees, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 5 (1960).

ПРЕНОС МАСЕ НА ДНО СУДА ПРИ КАПЉАЊУ НА ТАНКЕ СЛОЈЕВЕ ТЕЧНОСТИ

АХМО З. ЧОЛИЋ

Гимназија, 75000 Тузла

и

СЛОБОДАН К. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, и.бр. 494,
11001 Београд*

(Примљено 27. маја 1982)

Служећи се динамичком адсорпционом методом испитиван је пренос масе на дно суда, превученим филмом силика гела, при капљању раствора метиленског плавог на танке слојеве раствора ове боје. Добивени су адсорпциони хроматограми у облику концентричних широк прстенова са центром на месту падања капи. Они одговарају кружним таласима који се формирају на површини, при чему интензивно обојени прстенови означавају доље таласа. Анализирани су добијени адсорпциони хроматограми у зависности од дебљине слоја раствора и висине капљања. Изведени су емпиријски аналитички изрази за ове зависности као и гранични услови преноса масе под утицајем таласања површине.

И најмањи поремећај површине течности изазива на њој појаву ширења таласа. У литератури је обрађиван утицај таласања на интензификацију преноса масе и топлоте¹. Нисмо наишли да је проучаван спектар преноса масе у танком усталасаном филму течности. Стога смо се одлучили да наша истраживања усмеримо у тај домен.

Коришћена је адсорпциона метода² која почива на динамичкој адсорпцији боје из водених раствора по површини објекта превученим белим филмом силика гела. Визуелним проучавањем или колориметрисањем насталог обојења по објекту — адсорпционог хроматограма — долази се до корисних обавештења везаних за пренос масе, а преко њих, због аналогичности преноса, и до података о преносу масе и количине кретања.

У раду који је претходио овом³ уочили смо да, у зависности од дебљине слоја раствора изнад дна, настају два типа хроматограма. Објашњење ове разлике сводимо на две врсте преноса енергије кроз течну фазу, а са њоме и масе. Ако се капље на суву равну површину филма силика гела, образује се врло танак слој течности дебљине δ при чему настаје онолико концентричних прстенова, и то само по периферији разливајућег раствора, колико је капи пало; тако настаје први тип хроматограма. Ово указује на специфичан механизам преноса енергије, односно масе, што смо изнели у виду хипотезе.

Ако је дубина слоја довољна, већа од δ_{cr} , маса се преноси по дну ретким концентричним прстеновима, где интензивна прстенаста обојења површине означавају доље насталих таласа; то је други тип хроматограма. Стробоскопском методом за одређивање таласне дужине прогресивних таласа⁸, установили смо да су идентични. Стога би по нашем мишљењу, за испитивање капиларних таласа, насталих на пример капљањем на танке слојеве течности, стробоскопска метода могла бити замењена једноставнијом адсорпционом методом. Она би имала предност што даје трајан податак тј. „слику” таласа на хроматограму, у конкретном случају и када су таласи прогресивни.

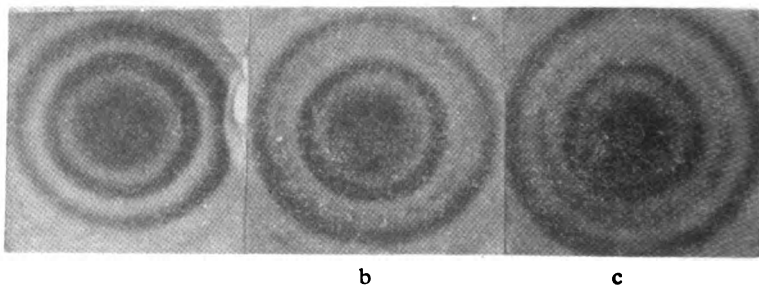
Добивени адсорпциони хроматограми имају облик концентричних широк прстенова са центром на месту где падају капи раствора метиленског плавог. При овоме капи имају само улогу побуђивача таласа; маса s преноси из танког слоја раствора метиленског плавог локалном конвекцијом.

Задатак овога рада је био да детаљније проучи пренос масе на дно суда у случају када се добија други тип хроматограма тј. када се капље на танке слојеве течности.

РЕЗУЛТАТИ МЕРЕЊА

Основни експериментални елементи овога рада су идентични са елементима приказаним у ранијем раду³. Да би фреквенција капљања била стална раствор метиленског плавог је истицао из капалице која је функционисала као Мариотова боца. На тај начин је маса једне капи одржавана константном (0,043 g). Ово је било значајно за огледе, пошто смо установили да и мала промена утиче на адсорпциони хроматограм. Промена фреквенције капљања у интервалу од 0,5 капи/s до 2 капи/s није знатније утицала на пренос масе⁵.

При фреквенцији капљања од 1 кап/s, сталној висини капљања $H = 5$ cm и при променљивим дубинама слоја h добили смо хроматограме приказане на слици 1.



Слика 1 Figure

Адсорпциони хроматограми настали капљањем на слојеве раствора различите дебљине, при сталној висини капљања

Adsorption chromatograms formed by dripping on solution layers of various thicknesses (h) at constant height of dripping (H).
 $H = 5$ cm. a) $h = 0,5$ mm, b) $h = 1$ mm, c) $h = 2$ mm

При овим истраживањима узимали смо као растојање између концентричних прстенова, средњу вредност растојања између средине првог и другог прстена; за први и други прстен смо се определили пошто су њихови хроматограми најјасније дефинисани.

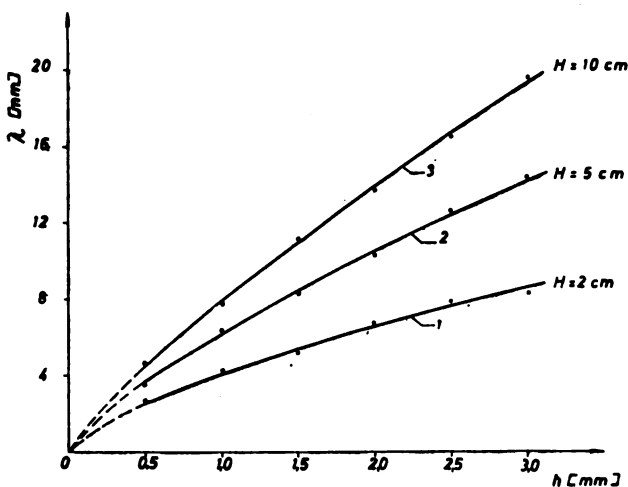
При сталној висини H са које су падале капи, установили смо да је знатан утицај дебљине филма течности h , на пренос масе и раствор на дно суда. С повећањем дубине раствора h расте растојање између прстенова. Адсорпциони хроматограм је идентичан са сликом таласа на површини раствора. Растојање између средине два суседна концентрична прстена једнако је таласној дужини λ таласа⁶. Овим термином и ознаком λ ћемо се служити у даљем тексту.

После половине периода, на месту где је био брег, наилази доља таласа али са мањом амплитудом⁷. То се види на слици 1 као слабије обојен концентрични круг између два интензивно обојена. Због тога она оставља слабији траг на адсорбенсу. На овај се начин добија „слика” таласа на хроматограму, без обзира што је он прогресиван. Ово је графички приказано на слици 4.

На дијаграму, слика 2, приказана је зависност таласне дужине λ од дубине слоја течности h при сталној висини H . Обрадом експерименталних података, користећи методу најмањих квадрата, добили смо степену функцију која приказује ову зависност.

$$\lambda = a h^b \quad (1)$$

где вредности a и b зависе од експерименталних услова.



Слика 2 Figure

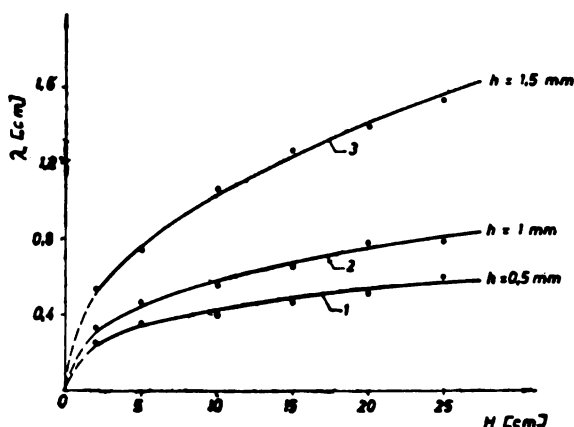
Промена растојања λ између концентричних кругова са дубином течности: 1) $\lambda = 4,1 h^{0,88}$ за $H = 2$ cm; 2) $\lambda = 6,2 h^{0,76}$ за $H = 5$ cm; 3) $\lambda = 7,9 h^{0,82}$ за $H = 10$ cm.

The distance change λ among concentric circles with the depth of the liquid: 1) $\lambda = 4.1 h^{0.88}$ for $H = 2$ cm; 2) $\lambda = 6.2 h^{0.76}$ for $H = 5$ cm; 3) $\lambda = 7.9 h^{0.82}$ for $H = 10$ cm.

Даља испитивања су показала да на спектар преноса масе знатно утиче и висина H са које падају капи. Са порастом висине капљања, растојање λ између концентричних кругова расте, ако се одржава стална дубина раствора h . На слици 3 приказана је зависност таласне дужине λ од висине H са које падају капи, при сталној дубини слоја h . Обрадом експерименталних података добили смо степену функцију која показује ту зависност:

$$\lambda = m H^n \quad (2)$$

где вредности m и n зависе од експерименталних услова.



Слика 3 Figure

Промена растојања између концентричних кругова са висином капљања: 1) $\lambda = 0,2 H^{0,33}$ за $h = 0,5$ mm; 2) $\lambda = 0,25 H^{0,37}$ за $h = 1$ mm; 3) $\lambda = 0,38 H^{0,44}$ за $h = 1,5$ mm.

The distance change among concentric circles with the height of dripping: 1) $\lambda = 0.2 H^{0.33}$ for $h = 0.5$ mm. 2) $\lambda = 0.25 H^{0.37}$ for $h = 1$ mm; 3) $\lambda = 0.38 H^{0.44}$ for $h = 1.5$ mm.

Установили смо такође да се спектар преноса масе мења са додатком површински активних супстанци. Са смањењем површинског напона раствора, смањује се и λ .

Вршећи низ огледа установили смо да утицај таласања на спектар преноса масе из раствора на дно суда престаје када дубина раствора постане реда величине таласне дужине, за наше експерименталне услове испод 1,5 cm. То значи да је утицај таласних параметара на пренос масе на дно суда само у интервалу дебљине филма течности:

$$\lambda_{cr} < h < \delta \quad (3)$$

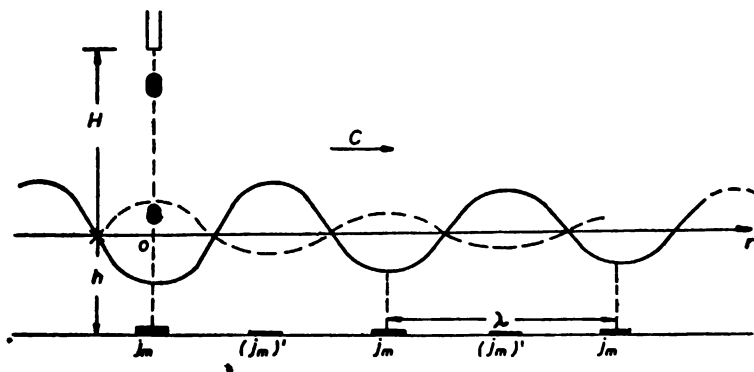
где је δ_{cr} максимална дебљина филма раствора при којој настаје први тип хроматограма, тј. преноса масе.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Интензификација преноса масе при капљању на слој раствора изнад адсорбенса, своди се на постајање таласа на површини и дна, што води смањењу хидрауличког а тиме и дифузионог граничног слоја. Добијене адсорпционе хроматограме покушали смо стога објаснити коришћењем теорије таласа на површини течности⁴. Чињеница да је интензифицирани пренос масе испод доље таласа може се објаснити податком да је брзина кретања течности испод доље таласа e тј. 2,718 пута већа него испод брега таласа.⁴ Отуда повећање флукса преноса масе j_m испод доље таласа. Њихов положај је периодична функција растојања r од места капљања дат је једначином (4) и приказан сликом 4, коју смо добили модификовањем једначине таласа:

$$j = j_m \cos 2\pi/\lambda \cdot r \quad (4)$$

где је j — флукс масе, j_m — максимални флукс масе, λ — растојање између два суседна концентрична круга, односно таласна дужина. На растојањима $r = n\lambda$ постаје $j = j_m$, ако је n цео број. И максимални флукс масе опада са квадратом растојања од места капљања, пошто енергија таласа опада са квадратом растојања; то се може и визуелно уочити на приложеним хроматограмима. Уочено је да се на средини, између интензивно обојених карактеристичних прстенова, јавља нешто слабије обојен прстен, слика 1. То објашњавамо чињеницом да после половине периода осциловања делића раствора, на месту где је био брег таласа, настаје доља, али само са смањеном амплитудом услед амортизовања делића течности изазваних падањем једне капи. Ово је на слици 4 представљено непрекиданом — цртичастом линијом.



Слика 4 Figure

Усталасана површина раствора боје са интензифицираним преносом масе испод доље таласа.

The waved surface of the dye solution with intensified mass transfer below the hollow of the wave.

Повећање растојања између концентричних круга са дубином раствора могло би се објаснити чињеницом да се порастом дубине расте и брзина таласа c , па према томе и таласне дужине⁴.

Са повећањем висине капљања растојање између концентричних кругова расте, што је последица веће механичке енергије коју има кап. Због тога смо масу капи током огледа морали држати константном.

Утицај површинског напона на спектар пренете масе могао би се објаснити чињеницом да је сопствена фреквенција осциловања делића течности v пропорционална површинском напону течности⁶.

Параметри таласа утичу на пренос масе по дну само до дубине $h \approx \lambda$. На тој дубини брзина делића је већ око 540 пута мања него на површини, па је логично очекивати да на тој дубини таласни параметри неће утицати на пренос масе⁷.

ЗАКЉУЧАК

1. У зависности од дебљине слоја течности изнад дна, настају два типа хроматограма који одражавају два типа механизма преноса енергије кроз течну фазу а са њима и два типа преноса масе. Ако је дебљина слоја течности мања од таласне дужине таласа по површини, добијају се по дну хроматограми на којима се јасно одражавају места доља насталих таласа.

2. Адсорпциони хроматограм, при капљању на танке слојеве течности је идентичан са „сликом” таласа на њеној површини. У том случају при сталној висини капања, растојање тј. таласна дужина λ између концентричних зона, расте са дубином, једначина (1). При сталној дубини танкога слоја, растојање између концентричних кругова расте такође са висином капања, једначина (2). Положај максималног флуksа масе је периодична функција растојања од места капљања, једначина (4).

3. Наведени феномен преноса масе на дну важи у интервалу дебљина слоја течности:

$$\lambda > h > \delta_{cr}$$

где је δ_{cr} критична, крајња дебљина филма течности кроз који се енергија преноси енергетским импулсима а што даје први тип адсорпционих хроматограма, односно преноса масе; ово је приказано у претходном раду⁸.

SUMMARY

MASS TRANSFER TO THE BOTTOM OF A VESSEL BY DRIPPING ON THIN LAYERS OF LIQUID

AHMO Z. ČOLIĆ and SLOBODAN K. KONČAR-ĐURĐEVIĆ*

*Gimnazija, YU-75000 Tuzla, and *Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

By using the dynamic adsorption, method, the mass transfer was examined on the bottom of a vessel covered by silica gel, when a solution of methylene blue dripped on thin layers of the solution of this dye. The adsorption chromatograms were obtained in the form of concentric rings with centers on the place of drop falling (Fig. 1). They correspond to the circular waves formed on the surface, where the intensively coloured rings mark the hollows of the waves. The obtained adsorption chromatograms were analysed in order to determine the wave lengths (λ) in dependence of the thickness of the solution layer (h) and the height of dripping (H). Empirical analytical expressions for these dependences were derived as well as the limiting conditions of mass transfer under the influence of the waving surface.

Both in a preceding paper³ and presently, the existence of two types of chromatograms, which are formed by dripping on solutions in thin layers, are revealed. In the limiting case of dripping on a „dry“ flat film of silica gel, the concentric rings of intensified colouring are formed on the circumference of the spreading solution only. In this case the number of rings equals the number of fallen drops. In our opinion, the energy is here being transferred by energy impulses through the very thin film, whose thickness does not exceed a critical value, δ_{cr} . In another type of chromatograms, when the energy and mass are being transferred by waves, the rings are sparser and their number does not depend on the number of drops. In order to fulfil this condition, the layer thickness h should be between the values of δ_{cr} and λ .

(Received 27 May 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. L. K. Javdani, *Chem. Eng. Sci.* **129**, 61 (1974)
2. S. K. Končar-Đurđević, *Nature* **172**, 858 (1953)
3. S. K. Končar-Đurđević, A. Z. Čolić, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **43**, 329 (1978)
4. B. le Meote, „An Introduction to Hydrodynamics and Water Waves“, Pacific Oceanographic Laboratories, Miami, Florida 1969
5. А. З. Чолић, *Магистарски рад*, Технолошки факултет у Тузли, 1977
6. А. В. Адамсон, „Физическая химия поверхностей“, Мир, Москва 1979
7. Дж. Лайкхилл, „Волны в жидкостях“, Мир, Москва 1981
8. V. A. Garret, V. A. Zisman, *J. Phys. Chem.* **74**, 1796 (1970).

ПРОГНОЗА САСТАВА И ОСОБИНА МАТЕРИЈАЛА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧКЕ СТАТИСТИКЕ

ЉУБИНКО М. ДРАГИЋЕВИЋ и БРАНИСЛАВ М. ЖИВАНОВИЋ*

*Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, 11000 Београд и *Ин-
ститут за испитивање материјала С.Р. Србије, 11000 Београд*

(Примљено 12. маја 1982)

Приказан је поступак који се односи на оцену хемијских и физичко-хемијских карактеристика квалитета електрофилтерског пепела из ТЕ „Колубара“. Детаљно су размотрене промене у квалитету електрофилтерског пепела које настају у функцији времена. На основу резултата испитивања, која су вршена у временском периоду од шест месеци и коришћењем метода математичке статистике, извршена је прогноза хемијских и физичко-хемијских карактеристика квалитета овог материјала.

За оцену квалитативних карактеристика електрофилтерског пепела постоји велики број скупова код којих нас интересује њихова нумеричка вредност или низ нумеричких величина распоређених у времену. Хемијски састав, модларне карактеристике, садржај штетних компоненти, гранулометријски састав и др. су величине које су у времену распоређени низови континуални или дискретни прости или сложени. Све ове варијабле су хомогене у времену и налазе се у статистичкој равнотежи, па према томе представљају једну функцију или скуп временских функција са тачно одређеном расподелом вероватноћа. У суштини се ништа не мења и код сложених низова, код којих уместо једне имамо више величина које варирају истовремено, као што је то случај код електрофилтерског пепела.

УТВРЂИВАЊЕ УЈЕДНАЧЕНОСТИ КВАЛИТЕТА ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА

Мала амплитуда у колебању појединих карактеристика квалитета електрофилтерског пепела, врло је важна за потрошаче, јер директно утиче на квалитет оних производа који користе овај материјал у процесу производње.

Да би се добила што реалнија слика о уједначености квалитета и о променама квалитета у функцији времена, вршена су опсежна испитивања хемијског, гранулометријског и минералошког састава електрофилтерског пепела из ТЕ „Колубара“. Утврђивање квалитета вршено је у временском периоду од шест месеци, а узорковање пепела сваких 15 дана. Узорци су узимани из сваког котла и одговарајућих дозатора. Укупно је узорковано

90 узорака. Да би се утврдио степен варирања код појединих карактеристика квалитета и установиле евентуалне промене у физичко-хемијском саставу које настају током времена, извршено је тестирање разлика варијанси и аритметичких средина. У том циљу формирано је 12 скупова: $N_1(\bar{x}_1, s_1)$ величине n_1 до $N_{12}(\bar{x}_{12}, s_{12})$ величине n_{12} . Сваки скуп представљао је просек групе узорака узетих у једном дану. Тестирање разлика варијанси извршено је F -тестом, где је од расположивих 12 варијанси ($s^2_1, s^2_2, \dots, s^2_{12}$) тестирање извршено само за две (max, min).

Уколико се тестирањем утврди да разлике код ове две варијансе нису значајне, значи да и остале нису сигнификантне, јер њихове вредности леже унутар интервала ($s^2_{\max}, s^2_{\min}$). Разлике аритметичких средина процењене су тестирањем хипотезе о непроменљивости аритметичких средина $H_0(\bar{x}_1 = \bar{x}_2)$ на основу t -теста. Резултати тестирања хемијског састава приказани су у табелици близи I а физичко-хемијских карактеристика у табелици II.

ТАБЛИЦА I TABLE

Тестирање разлика варијанси и аритметичких средина за хемијски састав
 F — test and t — test of chemical composition

Хемијски састав Composition	Варијансе Variances		Аритметичке средине Arithmetical means	
	F_0	$F\{\alpha = 0,01\}$	t_0	$t\{\alpha = 0,01\}$
Губитак жарњем ignition loss	3,76	5,07	1,07	2,898
SiO ₂	1,40	"	1,52	"
Al ₂ O ₃	2,11	"	1,43	"
Fe ₂ O ₃	4,73	"	1,61	"
CaO	4,15	"	2,00	"
MgO	4,37	"	2,14	"
SO ₃	2,76	"	1,94	"
K ₂ O	1,13	"	1,00	"
Na ₂ O	1,08	"	1,87	"

ТАБЛИЦА II TABLE

Тестирање разлика варијанси и аритметичких средина за физичко-хемијске карактеристике
 F — test and t — test of physico-chemical characteristics

Карактеристике Characteristics	Варијансе Variances		Аритметичке средине Arithmetical means	
	F_0	$F\{\alpha = 0,01\}$	t_0	$t\{\alpha = 0,01\}$
Остатак на сити Remainder on the sieve				
0,045 · 10 ⁻³ m	2,46	5,07	1,76	2,898
0,063 · 10 ⁻³ m	2,18	"	1,70	"
0,090 · 10 ⁻³ m	1,96	"	1,12	"
0,200 · 10 ⁻³ m	5,00	"	2,80	"
Пуцоланска активност, МПа Puzzolanic activity, МПа:				
— савијање, flexure	3,76	5,07	1,43	2,898
— притисак, pressure	3,28	5,07	1,76	2,898

Као што се из таблица I и II види, разлике варијанси и аритметичких средина нису сигнификантне при $\alpha = 0,01$ за све карактеристике квалитета обухваћене тестирањем, јер су рачунске вредности F и t -теста мање од табличних.

Ово упућује на закључак да се састав електрофилтерског пепела из ТЕ „Колубара“ не мења у функцији времена. Користећи ову особину од расположивих резултата испитивања формиран је нови скуп компонован од свих резултата, ради одређивања осталих статистичких параметара неопходних за комплетну оцену.

Од статистичких параметара одређени су: апсолутни распон (R), аритметичка средина ($\bar{x}$), стандардна девијација (s), коефицијенат уједначености (K_u), а такође је извршено вредновање постигнутог норматива одређивањем $x_{5\%}$ и $x_{95\%}$. Резултати су приказани у таблицама III и IV.

ТАБЛИЦА III TABLE

Статистички параметри за хемијске карактеристике
Statistical parameters for chemical characteristics

Карактеристике Characteristics	R	$\bar{x}$	s	K_u	$x_{5\%}$	$x_{95\%}$
Губ. жарењем, Ignition loss	0,23	2,68	0,38	0,58	2,05	3,31
SiO ₂	6,18	55,71	1,39	0,94	53,42	58,00
Al ₂ O ₃	8,99	26,51	2,01	0,76	23,20	29,80
Fe ₂ O ₃	5,15	7,24	1,12	0,49	5,23	9,25
CaO	4,11	4,14	0,96	0,31	2,56	5,72
MgO	1,69	2,10	0,35	0,49	1,52	2,68
SO ₂	0,42	0,25	0,14	0,58	0,02	0,48
K ₂ O	0,58	1,30	0,13	0,70	1,09	1,51
Na ₂ O	0,27	0,28	0,08	0,76	0,15	0,41

ТАБЛИЦА IV TABLE

Статистички параметри за физичко-хемијске карактеристике
Statistical parameters for physico-chemical characteristics

Карактеристике Characteristics	R	$\bar{x}$	s	K_u	$x_{5\%}$	$x_{95\%}$
Остатак на сити, % Remainder on the sieve, %						
0,045 · 10 ⁻³ m	42,50	56,85	8,07	0,58	43,57	70,13
0,063 · 10 ⁻³ m	37,60	50,41	4,37	0,73	43,22	56,60
0,090 · 10 ⁻³ m	13,70	30,54	4,70	0,55	22,81	38,27
0,200 · 10 ⁻³ m	5,70	7,11	1,59	0,34	4,49	9,73
Пуцоланска активност, МПа: Puzzolanic activity, MPa:						
— савијање flexure	1,64	4,39	0,56	0,62	3,47	5,31
— притисак pressure	4,80	15,50	2,02	0,61	12,20	18,80

АНАЛИЗА СТАБИЛНОСТИ КВАЛИТЕТА ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА

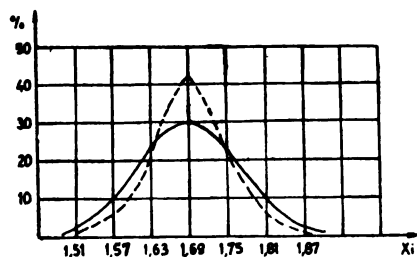
Поступак који се односи на анализирање стабилности производње електрофилтерског пепела састојао би се у израчунавању идеалне Лаплас-Гаусове криве и упоређивања са постигнутом за силикатни модул пепела. Ординате Лаплас-Гаусове криве, које одговарају математичко-статистичким параметрима одређеног узорка, израчунате су према релацији:

$$Q_i = \frac{n \cdot i}{s} y(t)$$

где је:

Q_i — величина ординате која представља идеалну фреквенцију за поједине величине квалитета, n — број узорака, i — ширина амплитуде, а $y(t)$ — вредност ординате која представља фреквенцију квалитета при $s = 1$. Вредност за $y(t)$ израчунава се коришћењем израза за стандардну варијаблу, па се за одговарајуће t читава вредност за $y(t)$.

На слици 1 приказана је крива нормалне и стварне расподеле за силикатни модул код анализираног електрофилтерског пепела из ТЕ „Колубара“.



Слика 1 Figure
Криве нормалне и стварне расподеле
за силикатни модул. --- нормална
расподела, — стварна расподела

Normal and actual distribution curves for
the silicate modulus. --- normal distri-
bution, — actual distribution

ПРОГНОЗИРАЊЕ КВАЛИТЕТА ЕЛЕКТРОФИЛТЕРСКОГ ПЕПЕЛА У БУДУЋЕМ ПЕРИОДУ

У временском периоду, који је коришћен у овоме раду, Термоелектрана „Колубара“ је у електрофилтерима издвојила 300 000 тона пепела. Као што је истакнуто, овај материјал се одликује добром уједначеношћу, а садржај штетних компоненти (губ. жар., K_2O , SO_3 , Na_2O) налазе се у границама које су толерантне. Међутим, код неких узорака, хемијском анализом, добијен је увећан садржај губитка жарењем, K_2O и SO_3 . Ови конституенти могу негативно утицати на употребну вредност електрофилтерског пепела, што зависи од области његове примене. Тако на пример, ако је губитак жарењем у пепелу већи од 4,5%, то може да доведе до смањене примене електрофилтерског пепела када се он користи као минерални додатак портланд-цементном клинкеру. Такође, повећан садржај K_2O (већи од 1,5%) и SO_3 (већи од 0,50%) доводе до поремећаја у систему за печење портланд-цементног клинкера у случају када се електрофилтерски пепео користи као једна од

сировинских компоненти при производњи портланд-цементног клинкера. У анализираном периоду следеће количине електрофилтерског пепела имале су повећан садржај ових конституената:

- губитак жарењем већи од 4,50% (узорци узорковани 8. II 1980 год.) код 2400 t електрофилтерског пепела,
- K_2O већи од 1,50% (узорци узорковани 28. IX 1979 год.) код 2430 t пепела, и
- SO_3 већи од 0,50% (узорци узорковани 21. XII 1979 год.) код 2375 t пепела.

Извршићемо прогнозирање, са којом вероватноћом би се могло очекивати да у количини електрофилтерског пепела, издвојеног у току године дана (600 000 t) не буде више од 5000 t, код кога су вредности ових карактеристика: губитак жарењем $\geq 4,40\%$, $K_2O \geq 1,50\%$ и $SO_2 \geq 0,50\%$.

У циљу решавања овог проблема уведемо следеће ознаке: p — вероватноћа појаве пепела са увећаним садржајем губитка жарењем, K_2O и SO_3 , q — вероватноћа појаве електрофилтерског пепела код кога је садржај губитка жарењем, K_2O и SO_3 мањи од лимитираног, n — количина електрофилтерског пепела, t , Sn_1 — доња граница појаве „шкарта“ и Sn_2 — горња граница појаве „шкарта“.

Дакле, тражи се: $P\{0 \leq Z_{600\,000} \leq 5000\}$, па је за губитак жарењем:

$$P\left\{\frac{Sn_1 - np}{\sqrt{npq}} \leq Z \leq \frac{Sn_2 - np}{\sqrt{npq}}\right\} = R\left\{\frac{0 - 4860}{69,45} \leq Z \leq \frac{5000 - 4860}{69,45}\right\} =$$

$$= P\left\{-69,98 \leq Z \leq 2,02\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-69,98}^{2,02} \exp(-x^2/2) dx =$$

$$= F(2,02) - F(-69,98) = 0,9788.$$

Примењујући овај поступак на K_2O и SO_3 добијамо: $P\{K_2O\} = 0,9236$ и $P\{SO_3\} = 0,9990$.

Према томе са вероватноћом од:

- 0,9783 или 97,83% можемо очекивати да количина пепела код кога је губитак жарењем већи од 4,50% неће бити већа од 5000 тона за годину дана,
- 0,9236 или 92,36% можемо очекивати да количина пепела код кога је садржај K_2O већи од 1,50% неће бити већа од 5000 тона за годину дана, и
- 0,9990 или 99,90% можемо очекивати да количина пепела код кога је SO_3 већи од 0,50% неће бити већа од 5000 тона за годину дана.

Поред оваквог начина прогнозирања позабавићемо се и интервалном оценом односно прогнозом хемијских и физичко-хемијских карактеристика квалитета електрофилтерског пепела одређујући 95% и 99% интервал поверења за математичко очекивање $E(x)$.

У таблицама V и VI приказане су вредности добијене прорачуном математичког очекивања за карактеристике квалитета електрофилтерског

пепела. При овим прорачунима коришћени су статистички параметри из таблица III и IV.

Интервал $[q_1, q_2]$ је случајан интервал, јер су му крајње тачке случајне променљиве. Као што се из таблица V и VI види, математичко очекивање дужине интервала поверења $E(q_2 - q_1)$ је уже при мањем нивоу поверења. С обзиром да је при прогнози састава и особина електрофилтерског пепела коришћен велики број узорака, добијени су релативно уски интервали поверења.

ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Опсежна испитивања физичко-хемијских особина електрофилтерског пепела у временском периоду од шест месеци омогућили су нам поуздано тестирање разлике варијанси и аритметичких средина. Ови резултати су приказани у таблицама I и II. При нивоу поузданости од $\alpha = 0,01$ физичко-хемијске карактеристике електрофилтерског пепела мењају се у опсегу који није статистички значајан.

Статистички параметри у таблицама III и IV указују да је уједначеност хемијског састава и осталих физичко-хемијских карактеристика веома добра, иако је при прорачуну коефицијента уједначености коришћен висок ниво поузданости закључка од 0,997. Такође се из таблице III може видети да се садржај штетних компоненти (SO_3 , K_2O , Na_2O и др.) налази у границама које су углавном толерантне.

Ако квалитет електрофилтерског пепела оцењујемо преко пуцоланске активности (таблица IV) тада се код 90% од укупно испитане количине пепела (око 300 000 t), ова вредност креће у опсегу од 12,2—18,8 МПа, што је знатно изнад вредности коју прописује југословенски стандард В.С1.018 за класу 10.

О стабилности квалитета електрофилтерског пепела говоре и подаци о расподели величина силикатног модула (слика 1).

Користећи резултате хемијских испитивања прогнозирали смо особине електрофилтерског пепела и за наступајући период. Са вероватноћом већом од 0,92 можемо очекивати да количина пепела код које је губитак жарењем $\geq 4,50\%$, $\text{K}_2\text{O} \geq 1,50\%$ и $\text{SO}_3 \geq 0,50\%$, неће бити већа од 5000 тона у току године дана.

Извршена је интервална оцена за математичко очекивање код свих хемијских и физичко-хемијских карактеристика квалитета електрофилтерског пепела. Помоћу ових резултата таблице V и VI можемо, при одређеном нивоу поузданости прогнозираати састав електрофилтерског пепела.

ТАБЛИЦА V TABLE

Интервали поверења 95 и 99% за $E(x)$ — хемијске карактеристике
 The 95% and 99% confidence intervals for $E(x)$ — chemical characteristics

Карактеристике Characteristics	Интервал поверења за $E(x)$ Confidence interval for $E(x)$			
	95%		99%	
	q_1	q_2	q_1	q_2
Губљење жарењем, Ignition loss	2,68	2,76	2,58	2,78
SiO ₂	55,42	56,00	55,33	56,09
Al ₂ O ₃	26,10	26,92	25,96	27,06
Fe ₂ O ₃	6,99	7,41	6,91	7,57
CaO	3,94	4,34	3,88	4,40
MgO	2,03	2,17	2,00	2,20
SO ₃	0,22	0,28	0,21	0,28
K ₂ O	1,27	1,33	1,26	1,34
Na ₂ O	0,27	0,30	0,26	0,28

ТАБЛИЦА VI TABLE

Интервали поверења 95 и 99% за $E(x)$ — физичко-хемијске карактеристике

The 95% and 99% confidence intervals for $E(x)$ — physicochemical characteristics

Карактеристике Characteristics	Интервал поверења за $E(x)$ Confidence interval for $E(x)$			
	95%		99%	
	q_1	q_2	q_1	q_2
Остатак на сити, % Remainder on the sieve, %				
0,045 · 10 ⁻³ m	56,18	58,52	54,65	59,05
0,063 · 10 ⁻³ m	49,51	51,81	50,22	51,60
0,090 · 10 ⁻³ m	29,57	31,51	30,26	31,82
0,200 · 10 ⁻³ m	6,78	7,44	6,68	7,64
Пуцоланска активност, МПа: Puzzolanic activity, МПа:				
— савијање, flexure	4,27	4,51	4,24	4,54
— притисак, pressure	15,08	15,92	14,95	16,05

ЗАКЉУЧАК

Примењени поступак при оцени и прогнозирању квалитативних карактеристика електрофилтерског пепела омогућује уочавање најважнијих карактеристика квалитета било којег материјала у овоме случају електрофилтерског пепела. Резултати статистичке обраде омогућују добијање потпуних информација о проучаваном материјалу, као и прогнозирање његових квалитативних карактеристика.

SUMMARY

FORECASTING OF COMPOSITIONS AND PROPERTIES OF MATERIALS BY METHODS OF MATHEMATICAL STATISTICS

LJUBINKO DRAGIĆEVIĆ and BRANISLAV ŽIVANOVIĆ*

*Centre of Multidisciplinary Studies, University of Belgrade, 11000 Belgrade, and *Institute for Testing of Materials, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

A mathematical procedure is used for estimation of chemical and physico-chemical properties of fly-ash from the thermoelectrical power station Kolubara, near Belgrade. These properties were analysed as a function of time during 180 days. By statistical methods a prognosis of fly-ash properties was made.

(Received 1 May 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Живановић, Љ. Драгићевић, *Изградња* 9, (1977)
2. Љ. Драгићевић, *Техника* бр. 5, (1978)
3. Б. Живановић, Љ. Драгићевић, *Ibid.* бр. 12, (1976)
4. С. Ивковић, „*Математичка статистику*“, „*Oeconomica*“, Београд 1960, стр. 50—70
5. Љ. Драгићевић, С. Милетић, *Техника*, бр. 7—8, (1980)
6. Љ. Драгићевић, И. Радић, *Ibid.* бр. 3, (1980)
7. Љ. Драгићевић, Б. Живановић, Љ. Нешић, *I југословенски симпозијум о керамици*, Београд 1981 (*Гласник Хем. друштва Београд* 46, С35 (1981))
8. Љ. Драгићевић, Б. Живановић, С. Милетић, *Ibid.*, стр. С34.

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

Гласник Хемичког друштва Београд публикује ежесечно стaтjе из области теоретичкој и прикладној хемии на енглијском, немеском, руском, сербско-хорватском и француском језицима. Рукописи стaтjа просим направљати по следећу адресу: Проф. Слободан В. Рибникар, Институт за физичку хемију, Природно-математички факултет, пошт. ящик 550, 11001 Белград, Југославија.

Стоимост годовој подписки 70 доллaров США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осущесствлется через предприятие „Југословенска књига“ пошт. ящик 36, 11001 Белград, Југославија.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, 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, A. TOLIĆ V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*Т. Соломун, И. Табаковић и В. Рајић: Фероценски спојеви. X. Термодинамика сукцесивног електрон-трансфера код неких премоштених дифероценилних деривата	399
*М. Љ. Михаиловић, Д. Маринковић, Н. Орбовић и С. Констанијиновић: Стварање цикличних етера из олефинских алкохола. VIII. Циклизација неких неза- сифених алкохола отвореног низа помоћу N-бромсукцинимиди и <i>терц</i> -бутил- -хипобромита	407
*С. Сарић и И. Ј. Гал: Кинетика реакције Cr(III) са Ca(II)-EDTA комплексима . . .	417
*И. Ј. Жиграи и Д. Б. Бартус: Термометријска титрација халогенида у раствору хидратисаног калцијум-нитрата	429
*С. Бачић и Ж. Вуковић: Испитивање дефеката у микрокристалима баријум-карбо- ната методом радиоактивних индикатора	433
А. З. Чолић и С. К. Кончар-Бурђевић: Пренос масе на дно суда при капању на танке слојеве течности	437
Љ. М. Драгићевић и Б. М. Живановић: Прогноза састава и особина материјала ме- тодом математичке статистике	445

* На страном језику

CONTENTS

CORNELL
UNIVERSITY

MAR 30 1983

T. Solomon, I. Tabaković and V. Rapić: Ferrocene compounds. X. Thermodynamics of successive electron transfer in some bridged ferrocenyl derivatives	399
M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović and S. Konstantinović: The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. VIII. Cyclization of some open-chain unsaturated alcohols with N-bromosuccinimide and <i>tert</i> -butyl hypobromite	407
S. Sarić and I. J. Gal: Kinetics of the reaction of Cr(III) with Ca(II)-EDTA complexes	417
I. J. Zsigrai and D. B. Bartusz: Thermometric titration of halides in molten hydrated calcium nitrate	429
S. Bačić and Ž. Vuković: Investigation of defects in the microcrystalline structure of barium carbonate by the tracer method	433
*A. Z. Čolić and S. K. Končar-Durđević: Mass transfer to the bottom of a vessel by dripping on thin layers of liquid	437
*I. J. Dragičević and B. Živanović: Forecasting of compositions and properties of materials by methods of mathematical statistics	445

*In Serbo-Croatian

SPPSKO...

GHDBAX 47 (9) 453—530 (1982)
YU-ISSN 0017—0941

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 9 NO



БЕОГРАД

1982

PHYSICAL SCIENCE

MAR 30 1983

Digitized by Google
LIBRARY

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетâ у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део шрошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправе интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузета и установе цена износи 800,00 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. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНО-
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЃАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ,
М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕВПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

REVUE — ПРЕГЛЕД

TOPOLOGICAL PROPERTIES OF BENZENOID MOLECULES*

IVAN GUTMAN

Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, YU-34001 Kragujevac, Yugoslavia

(Received 22 July 1982)

Introduction
Benzenoid systems
Kekulé structures
Graph spectral properties
Topological resonance energy
Clar sextet formalism
Concluding remarks

Dedicated to Professor E. Clar on the occasion of his 80th birthday

INTRODUCTION

Benzenoid hydrocarbons form the most important and the best investigated class of unsaturated conjugated compounds. The parent compound — benzene — was discovered as early as in 1825 and in the meantime almost 500 hydrocarbons containing condensed benzene rings have been obtained.

The difficulty to represent the structure of benzene by a single classical structural formula opened the famous „Benzolproblem“^{1,2}, which attracted the attention of many theoreticians from the middle of the last century up to the newest times. After the work of Hückel³ and Pauling⁴ it became evident that the structure and the physical and chemical properties of benzene can be rationalized only by using quantum mechanics.

Numerous quantum mechanical theories have been developed in order to describe the properties of benzenoid hydrocarbons (as well as of other conjugated π -electron systems). Among them the so called topological** models play a special

* Part XVII of the series „Topological Properties of Benzenoid systems“. Part I — XVI see refs. 63, 102, 95, 100, 101, 58, 88, 87, 103, 93, 91, 90, 59, 85, 92 and 62.

** The ambition of a topological model (or topological theory) is to find reliable methods for predicting the physical and chemical properties of molecules, using exclusively the information contained in their structural formulas. The molecular properties which can be (at least to some extent) described by topological models are called topological properties. For further details the reader should consult the books^{5,6}.

A rather convenient mathematical tool for topological considerations in chemistry is graph theory^{7,8}. In the present paper we shall systematically use a graph representation of conjugated molecules. The molecular graphs of benzenoid hydrocarbons will be called benzenoid graphs.

role⁶. Namely, these models, although having an extremely simplified physical basis, are capable to reproduce all the essential features of the chemical and physical behaviour of benzenoid hydrocarbons. Three topological theories are especially worth mentioning: the Hückel molecular orbital (HMO) theory, resonance theory (RT) and the Clar aromatic sextet (CAS) theory. A variety of additional attempts to describe the properties of benzenoid hydrocarbons using topological consideration appeared in the recent chemical literature⁹⁻²⁴. (The original formulation of the CAS theory²⁵ was not based on quantum mechanics. Later studies, however, showed that also this theory has an acceptable quantum chemical justification²⁶⁻²⁸.)

The success of the topological theories of benzenoid hydrocarbons stimulated the examination of various (algebraic, combinatorial etc.) properties of benzenoid graphs. In the last thirty years a great number of results has been obtained in this field. The aim of the present review is to collect the relevant results on benzenoid graphs and to expose them in a systematic manner. We shall focus our attention to only those properties of benzenoid systems which are generally valid and mathematically correct. The numerous empirical correlations and approximately valid results will not be considered here.

We shall be interested in those mathematical statements which are characteristic for benzenoid systems only. Topological properties which hold for much wider classes of conjugated molecules will not be discussed in this review. For example, we shall not consider the pairing theorem, the uniform π -electron charge distribution, the law of alternating polarity etc., since these apply to all alternant conjugated systems (both benzenoid and non-benzenoid)^{6,29}.

BENZENOID SYSTEMS

Benzenoid systems are obtained by arranging congruent regular hexagons in the plane, so that two hexagons are either disjoint or possess a common edge.

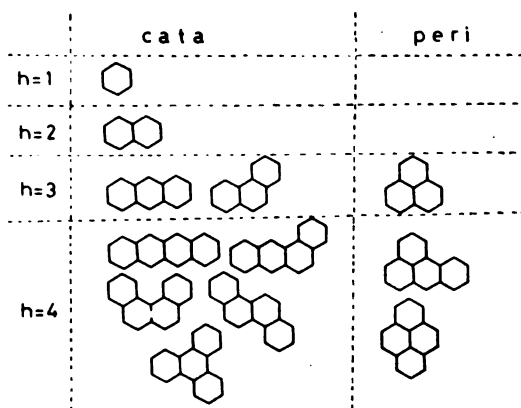


Fig. 1. Benzenoid systems containing one, two, three and four hexagons

The hexagons must not overlap. On Fig. 1 are presented all possible benzenoid systems composed of four hexagons or less.

In the chemical and mathematical literature the names „polyhex“³⁰⁻³³, „hexagonal animal“^{34,35}, „hexanimal“^{34,35} and „hexagonal polyomino“³⁶ were proposed for what we shall describe as a „benzenoid system“.

Benzenoid systems correspond in an obvious manner to benzenoid hydrocarbons. If a benzenoid system is interpreted as a graph, then we will speak about benzenoid graphs.

A more precise definition of a benzenoid graph (benzenoid system) is the following. Let C_B be a cycle on the hexagonal (i.e. graphite) lattice. Then the vertices and the edges which lie on C_B and in the interior of C_B form a benzenoid graph B .

The cycle C_B is the perimeter of the benzenoid graph B .

On Fig. 2 is indicated a cycle on the hexagonal lattice. This cycle determines the benzenoid system B_1 .

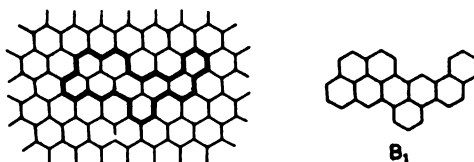
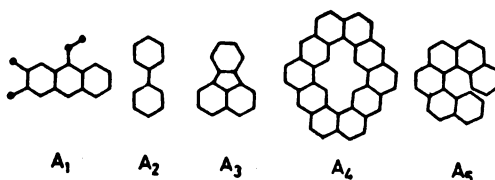


Fig. 2. A cycle on the hexagonal lattice and the corresponding benzenoid system

The present paper will be restricted to the above defined benzenoid systems. Accordingly, the molecular graphs of the type $A_1 - A_5$ will not be considered here, although some authors are inclined to describe also these systems as benzenoid. For alternative definitions of benzenoid systems the reader is referred to the papers³⁷⁻⁴⁰.



Let B be a benzenoid system. We shall use the following notation:

h = number of hexagons (six-membered rings) in B ,

n = number of vertices of B ,

m = number of edges of B .

For example, B_1 has $h=9$, $n=34$ and $m=42$.

The vertices of B which lie on the perimeter are said to be external. The other vertices (if any) are said to be internal. Let

n_i = number of internal vertices of B .

Depending on whether a benzenoid system possesses internal vertices or not we say that it is peri-condensed ($n_i > 0$) or cata-condensed ($n_i = 0$).

For example, B_1 has $n_i = 4$, hence it is peri-condensed. Examples of cata- and peri-condensed systems can be found on Fig. 1.

All vertices of a benzenoid graph are either of degree three or of degree two. Let B has n_2 vertices of degree two and n_3 vertices of degree three ($n_2 + n_3 = n$). Then³⁸

$$n = 4h + 2 - n_i,$$

$$m = 5h + 1 - n_i,$$

$$n_2 = 2h + 4 - n_i,$$

$$n_3 = 2(h - 1).$$

In particular, the empirical formula of a benzenoid hydrocarbon is $C_{4h+2-n_i}H_{2h+4-n_i}$. Cata-condensed benzenoid hydrocarbons have the formula $C_{4h+2}H_{2h+4}$.

Harary and Harborth³⁵ showed that benzenoid graphs exist whenever the parameters n , m , h and n_i are within the ranges:

$$2h + 1 + \{\sqrt{12h - 3}\} \leq n \leq 4h + 2,$$

$$3h + \{\sqrt{12h - 3}\} \leq m \leq 5h + 1,$$

$$n - 1 + \{(n - 2)/4\} \leq m \leq 2n - \{(n + \sqrt{6n})/2\},$$

$$\{(n - 2)/4\} \leq h \leq n + 1 - \{(n + \sqrt{6n})/2\},$$

$$4\{(n - 2)/4\} + 2 - n \leq n_i \leq 3n + 6 - 4\{(n + \sqrt{6n})/2\},$$

$$0 \leq n_i \leq 2h + 1 - \{\sqrt{12h - 3}\},$$

where $\{x\}$ denotes the smallest integer being greater or equal to x . All values of the parameters n , m , h and n_i within the above ranges can occur in benzenoid graphs. There exist benzenoid graphs with any number n of vertices, except for $n < 6$, $n = 7, 8, 9, 11, 12$ and 15 .

KEKULÉ STRUCTURES

Kekulé structures play a distinguished role in the theory of benzenoid hydrocarbons. First of all, only benzenoid hydrocarbons for which at least one Kekulé structural formula* can be written are known to exist⁴¹. Secondly, according to

* Under a Kekulé structure (or Kekulé structural formula) we understand a structural formula in which exactly one double bond terminates at every carbon atom. Hence according to our definition conjugated hydrocarbon systems with odd number of (conjugated) carbon atoms can not have Kekulé structures.

one of the basic assumptions of RT, the greater is the number of Kekulé structures of a conjugated system, the greater is its thermodynamical stability⁴². This assumption was found to be correct especially in the case of benzenoid hydrocarbons⁴³⁻⁴⁷. Finally, Kekulé structures are of importance also in other topological theories of conjugated molecules, in particular in HMO and CAS theory, as it will be seen later.

In the following we shall use the notation:

K or $K(B)$ = number of Kekulé structures of the benzenoid system B .

A Kekulé structure is a chemical notion which coincides with what in graph theory is known under the name „perfect matching“ (or „one-factor“ or „linear factor“). A perfect matching of a graph G is a selection of independent edges of G which cover all its vertices. The edges must be independent, i.e. no two of them can have joint vertices. It is obvious that perfect matchings can exist only if the number of vertices, n , of the graph G is even. Then any perfect matching contains $n/2$ edges.

The three perfect matchings of the naphthalene graph are presented on Fig. 3, together with the three corresponding Kekulé structures. The full analogy between the perfect matchings and the Kekulé structures needs no further explanation.

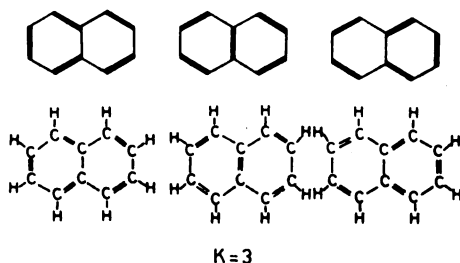


Fig. 3. The three perfect matchings of the naphthalene graph and the three Kekulé structures of naphthalene

There have been many attempts to find general and efficient methods for the enumeration of Kekulé structures in a benzenoid hydrocarbon^{32,48-59}. The most general enumeration technique is based on the following three rules.

- (a) If e_{rs} is an edge of the graph G , connecting the vertices v_r and v_s , then

$$K(G) = K(G - e_{rs}) + K(G - v_r - v_s).$$
- (b) If in addition the vertex v has degree one, then $K(G) = K(G - v_r - v_s)$
- (c) If G is composed of two disconnected components G_1 and G_2 , then

$$K(G) = K(G_1) \cdot K(G_2).$$

On Fig. 4 is presented an example of the application of the rules (a)–(c), namely the determination of the number of Kekulé structures of benzo(a)pyrene.

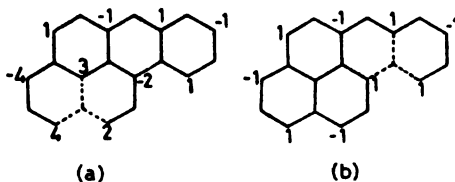
In this example we use the facts that naphthalene and benzene have $K=3$ and $K=2$, respectively and that $K=0$ if the number of vertices is odd.

Herndon^{48,51} proposed a method for determining K based on the construction of a HMO non-bonding molecular orbital for the radical obtained by deletion of a carbon atom from the benzenoid hydrocarbon. Then the sum of the (unnormalized) MO coefficients around the deleted atom is equal to K . In the example

$$\begin{aligned}
 & K \left(\text{benzo(a)pyrene} \right) \stackrel{(a)}{=} K \left(\text{pyrene} \right) + K \left(\text{benzo(b)pyrene} \right) \\
 & \stackrel{(b)}{=} K \left(\text{pyrene} \right) + K \left(\text{benzene} \right) \stackrel{(a)}{=} K \left(\text{naphthalene} \right) \\
 & + K \left(\text{benzene} \right) + 3 \stackrel{(c)}{=} K \left(\text{benzene} \right) K \left(\text{pyrene} \right) \\
 & + K \left(\text{benzene} \right) K \left(\text{pyrene} \right) + 3 \stackrel{(b)}{=} 2K \left(\text{naphthalene} \right) + 0.0 + 3 = 9
 \end{aligned}$$

Fig. 4. Calculation of the number of Kekulé structures of benzo(a)pyrene

(a) this sum $(4+3+2)$ is equal to the number of Kekulé structures of benzo(a)-pyrene. Example (b) shows, however, that Herndon's method may lead to false conclusions. The sum $1+1+1$ is equal only to a divisor of the number of Kekulé structures of benzo(a)pyrene. (In examples (a) and (b) only the non-zero coefficients of the non-bonding molecular orbital are indicated.)



A third general method for the enumeration of Kekulé structures in benzenoid hydrocarbons is based on the equation (1), which will be discussed in the subsequent section. Enumeration techniques in which instead of the determinant of the adjacency matrix one considers its permanent have been elaborated in refs 60 and 61.

For benzenoid systems the following identities hold⁵⁸

$$K(B) K(B-v_r-v_s) = K(B-v_r-v_s)^2 + \sum_Z K(B-Z)^2$$

and

$$K(B-e_{rs}) \cdot K(B-v_r-v_s) = \sum_Z K(B-Z)^2,$$

where e_{rs} is an edge between the vertices v_r and v_s , and Z is a cycle of B ; the right-hand side summations go over all cycles of B which contain the edge e_{rs} .

For several special types of benzenoid hydrocarbons general formulas for K have been derived^{49,50,54-57,59}. Some of them are collected in Fig. 5.

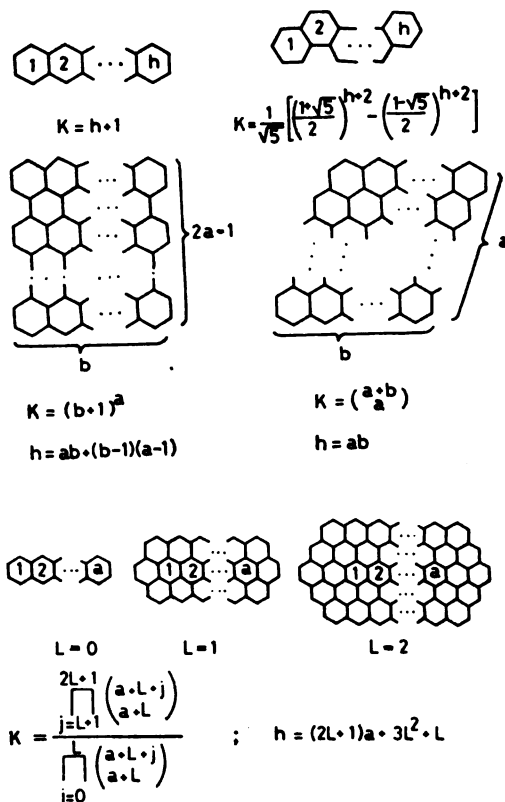
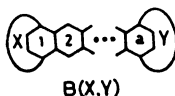


Fig. 5. Analytical formulas for the number of Kekulé structures of certain classes of benzenoid hydrocarbons

It has been shown⁵⁹ that the number of Kekulé structures of the system $B(X, Y)$ is always a linear function of the parameter a (the length of the linear polyacene chain), irrespective of the nature of the terminal groups X and Y .

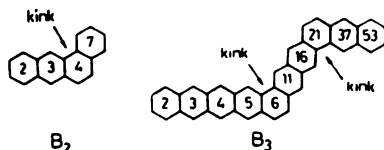


A general recursive algorithm for the calculation of K of cata-condensed benzenoid systems was discovered by Gordon and Davison⁴⁹. In the case of non-branched cata-condensed systems, their method has the following simple form:

One carries out a summation starting at one (say left) end of the molecule and adding a certain number for each hexagon, until the last hexagon on the right gives the total number of Kekulé structures. At the left-hand end the numbers start with 2, 3, ..., one unit being added for each hexagon. Once a kink has been passed, the number added for each hexagon is no longer unity, but the number

which immediately preceded the last kink passed. For example, B_2 has 7 and B_3 has 53 Kekulé structures.

For branched cata-condensed systems the method of Gordon and Davison is slightly more complicated.

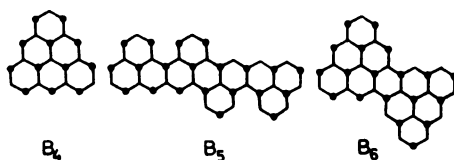


It can be easily verified that all cata-condensed benzenoid systems have Kekulé structures. Moreover, the following bounds for K exist⁶²:

$$h+1 \leq K \leq 2^{h-1} + 1.$$

In the case of peri-condensed systems the situation is fairly more complicated: Kekulé structures may exist, but need not. In spite of many attempts^{52,53,58,63,64}, satisfactory necessary *and* sufficient conditions for the existence of Kekulé structures in (peri-condensed) benzenoid systems are nowadays not known. This seems to be one of the most difficult open problems in the topological theory of benzenoid systems.

Benzenoid graphs are bipartite: their vertices can be colored by two colors (say black and white), so that vertices of the same color are never adjacent. Every edge in a perfect matching connects therefore a black vertex with a white. Consequently, a necessary condition for the existence of perfect matchings is the equality of the number of vertices of both color ($n_b = n_w$). Triangulene (B_4) is an example for a benzenoid graph with unequal number of black ($n = 12$) and white ($n_w = 10$) vertices. Therefore, $K(B_4) = 0$.



For every integer i , there exist benzenoid graphs having⁶³ $n_b - n_w = i$.

The condition $n_b = n_w$ was sometimes believed to be sufficient for the existence of Kekulé structures. This is, however, not the case since there exist benzenoid graphs with equal number of vertices of both color, but without Kekulé structures⁶³. Two smallest benzenoid graphs of this type are B_5 and B_6 .

GRAPH SPECTRAL PROPERTIES

If G is a graph with vertices $v_1, v_2, \dots, v_n$, then its adjacency matrix A is defined by

$$A_{rs} = \begin{cases} 1 & \text{if the vertices } v_r \text{ and } v_s \text{ are adjacent,} \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases}$$

Let x_j be a number and $C_j = (C_{j1}, C_{j2}, \dots, C_{jn})^T$ a vector. If the equation $A C_j = x_j C_j$ holds, we say that x_j is an eigenvalue and C_j an eigenvector of the graph G . The eigenvalues of G form the spectrum of this graph⁸. We will label the eigenvalues so that $x_1 \geq x_2 \geq \dots \geq x_n$.

The relation between the spectrum of the molecular graph and HMO theory is nowadays well known^{5,6,8,29} and provides the basis for the application of graph (spectral) theory in the theory of conjugated π -electron systems. In the present section we shall expose some spectral properties of benzenoid graphs.

The first result in this field seems to be the observation of Longuet-Higgins⁶⁵ that a benzenoid hydrocarbon will have (at least one) non-bonding molecular orbital if and only if $K=0$. This means that within the HMO model a benzenoid hydrocarbon will be predicted to have an open-shell electronic configuration only if it has no Kekulé structural formulas.

Dewar and Longuet-Higgins proved later a more general result, namely that for all benzenoid graphs⁶⁶,

$$\det A = (-1)^{n/2} K^2. \quad (1)$$

Using well-known graph spectral results we can write eq. (1) also in the form $K = x_1 x_2 \dots x_{n/2}$, provided n is even. (If n is odd, then $K = \det A = 0$). This means that the product of the first $n/2$ HMO energy levels (in β units) is equal to the number of Kekulé structures of the corresponding molecule.

For example, naphthalene has the following five bonding HMO energy levels: $x_1 = 2.30$, $x_2 = 1.62$, $x_3 = 1.30$, $x_4 = 1.00$ and $x_5 = 0.62$. Their product is equal to 3, indeed.

Eq. (1) stimulated numerous further topological examinations. Its importance was in exhibiting a mathematical connection between a HMO quantity (A) and a RT quantity (K). This was the first indication that the relations between HMO and RT (especially in the case of benzenoid hydrocarbons) are much closer than one expected initially⁶⁷.

Eq. (1) provides an algebraic method for the computation of K and gives also an algebraic criterion for the existence of Kekulé structures. In particular, $K=0$ if and only if the benzenoid molecule has non-bonding Hückel molecular orbitals, or if and only if the number zero is in the spectrum of the corresponding benzenoid graph.

Ruedenberg^{68,69} defined in 1954 a new variant of bond order, namely

$$P_{rs}^R = 2 \sum_{j=1}^{n/2} C_{jr} C_{js} / x_j,$$

where C_{jr} , C_{js} and x_j are graph spectral quantities as defined above. This (molecular orbital) bond order was shown to be related to the Pauling (resonance theoretical) bond order, namely^{69,70}

$$P_{rs}^P = K(B - v_r - v_s) / K(B).$$

Ham⁷¹ showed that the relation $P_{rs}^R = P_{rs}^P$, i.e.

$$2 \sum_{j=1}^{n/2} C_{jr} C_{js}/x_j = K(B - v_r - v_s)/K(B)$$

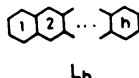
is valid for all benzenoid systems B (provided, of course, that $K(B) \neq 0$). Another formulation of this result was later given by Ruedenberg⁷². Samuel^{73a} and Heilbronner^{73b} found an even more general result, namely they showed that for v_r and v_s being adjacent vertices of B ,

$$(A^{-1})_{rs} = K(B - v_r - v_s)/K(B). \quad (2)$$

If v_r and v_s are not adjacent, then violations of eq. (2) may occur⁴⁰.

The relations between the coefficients of the non-bonding MO and the number of Kekulé structures of a benzenoid system have already been discussed. For more details on this topic see ^{40,51}.

Linear polyacenes L_h are the only class of benzenoid graphs



for which an analytical expression for the spectrum is known⁷⁴, viz.,

$$\{\pm(\sqrt{9+8 \cos \frac{j\pi}{h+1}} \pm 1)/2 \mid j=1,2,\dots, h\} \cup \{+1, -1\} \quad (3)$$

Relatively little is known about other spectral properties of benzenoid graphs.

TOPOLOGICAL RESONANCE ENERGY

Topological resonance energy (TRE) is an algebraic reformulation of Dewar's resonance energy concept and was proposed few years ago as a theoretical measure of the aromaticity of conjugated compounds^{75,76}. Its definition is the following. Let

$$\Phi(G, x) = \det(xI - A)$$

be the characteristic polynomial of the molecular graph G . The zeros of $\Phi(G, x)$ are the graph eigenvalues. They have been already denoted by $x_1, x_2, \dots, x_n$ ($x_j \leq x_i$ for $i < j$). Let

$$\alpha(G, x) = \sum_{k=0}^N (-1)^k p(G, k) x^{n-2k}$$

be the matching polynomial⁷⁷⁻⁸⁰ of the graph G , where $N=n/2$ if n is even, and $N=(n-1)/2$ if n is odd. The coefficient $p(G, k)$ of the matching polynomial is just the number of k -matchings in the graph G and in addition, $p(G, 0)=1$. The zeros of $\alpha(G, x)$ are real^{81,82} and will be denoted by $x_1, x_2, \dots, x_n$. We will label them so that $x_j^R \leq x_i^R$ for $i < j$.

The HMO total π -electron energy (in β units) is given by

$$E = \sum_{j=1}^n g_j x_j$$

with g_j being the occupation number of the j 'th MO⁸³. Then the reference energy in the TRE model is defined as

$$E^R = \sum_{j=1}^n g_j x_j^R$$

and hence

$$TRE = E - E^R = \sum_{j=1}^n g_j (x_j - x_j^R).$$

In the case of alternant hydrocarbons, the characteristic polynomial can be written in the form

$$\Phi(G, x) = \sum_{k=0}^N (-1)^k q(G, k) x^{n-2k} \quad (4)$$

with $q(G, k)$ being non-negative numbers and $q(G, 0) = 1$. TRE conforms then to the integral formula^{76,84}

$$TRE = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \log F(x) dx$$

with

$$F(x) = \frac{x^n + q(G, 1) x^{n-2} + q(G, 2) x^{n-4} + \cdots + q(G, N) x^{n-2N}}{x^n + p(G, 1) x^{n-2} + p(G, 2) x^{n-4} + \cdots + p(G, N) x^{n-2N}}. \quad (5)$$

Note that in the general case,

$$q(G, 1) = p(G, 1) = m. \quad (6)$$

Whereas eqs. (4)–(6) hold for both benzenoid and non-benzenoid alternant hydrocarbons, the following results are characteristics to benzenoid systems^{84,85}. Let B denote an arbitrary benzenoid graph.

- (a) $q(B, 2) = p(B, 2)$.
- (b) $q(B, 3) = p(B, 3) + 2h$.
- (c) $q(B, 4) = p(B, 4) + 2h^2 + 2h(n-15) + 2n + 4$.
- (d) If n is even, then $q(B, N) = K^2$ and $p(B, N) = K$.

(e) If n is odd, then

$$q(B, N) \leq \sum_{r=1}^n K(B-v_r)^2 \text{ and } p(B, N) = \sum_{r=1}^n K(B-v_r).$$

Equality in the left-hand relation holds if and only if B is cata-condensed.

(f) $q(B, k) = 0$ if and only if $p(B, k) = 0$.

(g) $q(B, k) \geq p(B, k)$ for all values of k .

The relations (a)–(g) have important consequences on the behaviour of the function $F(x)$, eq. (5):

(h) $F(x) > 1$ for all real values of x ;

(i) $F(0) = K$;

(j) $F(x) \sim 1 + 2h x^{-6}$ for large values of x .

From (h) follows that the topological resonance energy of every benzenoid hydrocarbon is necessarily positive. From (i) and (j) follows that the TRE of benzenoid systems is mainly determined by only two topological parameters — the number of Kekulé structures and the number of hexagons. Semiempirical topological formulas, depending on K and h only, have been elaborated for the calculation of TRE and related quantities^{86–88}.

The matching polynomial of linear polyacenes, L_h , conforms to the recurrence relation⁸⁹

$$\alpha(L_h) = (x^4 - 5x^2 + 3) \alpha(L_{h-1}) - (x^4 - 3x^2 + 3) \alpha(L_{h-2}) + \alpha(L_{h-3}), \quad (7)$$

which combined with the result (3) enabled the calculation of TRE of linear polyacenes⁹⁰. In particular, it was shown that

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \frac{TRE(L_h)}{n} = 0.019.$$

The recurrence relation (7) holds for a much wider class of benzenoid systems, namely that of the form $B(X, Y)$ ⁹¹.

Further regularities which hold for the topological resonance energy of benzenoid hydrocarbons are reported in ref. 92.

CLAR SEXTET FORMALISM

In this section we shall consider the formal aspects of Clar's theory of the aromatic sextet²⁵ and expose a number of relevant results. The chemical interpretation and/or physical justification of CAS theory is out of the scope of this review. The reader interested in such questions should consult the papers^{26–28}.

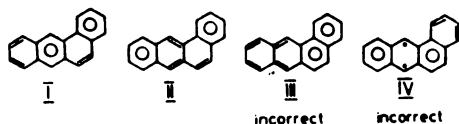
According to the CAS theory, a benzenoid hydrocarbon is represented by a „Clar formula“ which is obtained by drawing circles in some of the hexagons

of the corresponding benzenoid graph. These circles represent the so called „aromatic sextets“. The rules for constructing Clar formulas are the following.

- It is not allowed to draw circles in adjacent hexagons.
- Circles can be drawn in hexagons if the rest of the conjugated system has at least one Kekulé structure.
- A Clar formula contains the maximal number of circles, which can be drawn in accordance with rules (a) and (b).

Formulas defined by rules (a)–(c) will be called proper Clar formulas.

For example, I and II are (correct) proper Clar formulas of benzoanthracene



- (B_2). The formulas III and IV are incorrect because of the violation of rule (a) and (b), respectively.

We shall denote by $S=S(B)$ the number of circles in a proper Clar formula of the benzenoid system B . Hence, $S(B_2)=2$.

Hosoya and Yamaguchi³⁰ were first to define Clar type formulas with less than S circles, which are constructed by taking into account rules (a) and (b), but not the requirement (c). We shall call them generalized Clar formulas or, simply, Clar formulas. For example, the seven generalized Clar formulas of B_2 are pre-

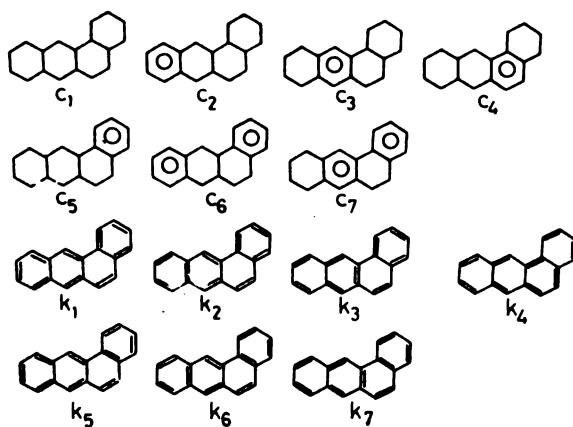


Fig. 6. Clar formulas (c_i) and Kekulé structures (k_i) of benzoanthracene. The one-to-one correspondence between c_i and k_i , $i=1, \dots, 7$ is explained in the text.

sented on Fig. 6. (By definition, a proper Clar formula is also a generalized Clar formula. It is convenient to include in the consideration the „empty“ Clar formula, i.e. the formula without a single circle). For reasons which will become clear later, the seven Kekulé structures of B_2 are also presented on Fig. 6.

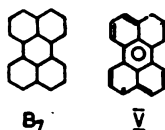
Let us define the resonant sextet number as

$s(B, k)$ = number of generalized Clar formulas of the benzenoid system B in which k circles have been drawn.

For example, $s(B_2, 0)=1$, $s(B_2, 1)=4$, $s(B_2, 2)=2$ and $s(B_2, k)=0$ for k being greater than two. We see that $S(B)$ is the greatest value of k for which $s(B, k)$ is non-zero. Besides, $s(B, S)$ is the number of proper Clar formulas of B .

$s(B, 1)$ coincides in many cases with the number of hexagons, h . However, in the general case $s(B, 1) \leq h$.

For example, $s(B_7, 1)=4$ whereas $h(B_7)=5$. This occurs because it is not possible to draw a circle in the central hexagon of B_7 ; in other words the formula V violates rule (b).



It is not true⁹³ that $s(B, k)$ is the number of selections of k independent hexagons in B , as it was erroneously stated in ref. 94.

The sextet polynomial of B is defined as³⁰

$$\sigma(B) = \sigma(B, x) = \sum_{k=0}^S s(B, k) x^k.$$

Hosoya and Yamaguchi³⁰ observed two important relations for the sextet polynomial, namely

$$\sigma(B, 1) = \sum_{k=0}^S s(B, k) = K(B) \quad (8)$$

and

$$\sigma'(B, 1) = \sum_{k=1}^S k s(B, k) = \sum_{i=1}^h K(B - H_i), \quad (9)$$

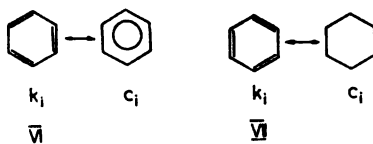
where $H_1, H_2, \dots, H_h$ denote the hexagons of B and $B - H_i$ is the subgraph obtained by deletion of the i -th hexagon from B . It is worth noting that the right-hand summation in eq. (9) is equal to the number of sextet type resonant interactions, an important quantity in the RT formalism of Herndon and Ellzey⁴⁵.

Eq. (8) has been rigorously proved for cata-condensed benzenoid systems⁹⁵. A proof of (9) was obtained quite recently⁹⁶.

For peri-condensed benzenoid hydrocarbons neither (8) nor (9) are generally valid. In order to extend the applicability of formula (8), Hosoya and Yamaguchi³⁰ introduced the concept of „super ring“. However, in spite of certain attempts⁹⁷,

a precise definition of super ring is still missing. This seems to be one of the most significant open problems in the topological theory of benzenoid systems.

Eq. (8) provides an interesting and fundamental relation between CAS and resonance theory. In fact, a one-to-one correspondence exists between Kekulé structures and (generalized) Clar formulas. Such a correspondence is presented in Fig. 6. One should observe that c_i is obtained from k_i , $i=1, \dots, 7$ if three double bonds having the configuration VI are represented by a circle and all other configurations of double bonds (e.g. VII) are neglected. Such a mapping applies for all cata-condensed benzenoid systems, but fails in the case of peri-condensed systems, as a consequence of the unsolved „super ring“ problem.



Another relation between the CAS theory and resonance theory was observed by Aihara²⁸. He collected a number of examples showing that if the benzenoid system has a unique proper Clar formula, then the number of sextet type resonant interactions⁴⁵ (a RT quantity) is proportional to the number of circles in the proper Clar formula (a CAS quantity). Having in mind eqs. (8) and (9), Aihara's finding can be written as

$$2 \cdot \sigma'(B, 1) \doteq S(B) \cdot \sigma(B, 1) \quad \text{if } s(B, S(B))=1. \quad (10)$$

Relation (10) shows that (at least) in the case when the Clar formula is unique, the CAS theory leads to the same quantitative predictions as RT. Although (10) is strictly true only for a limited number of benzenoid systems, one can demonstrate its approximate validity for all benzenoid systems (for which, of course, $s(B, S)=1$)⁹⁸.

Aihara⁹⁹ proposed a new resonance energy concept based on the sextet polynomial and its zeros. Some properties of this resonance energy have been determined^{100,101}. The main difficulty in Aihara's theory comes from the fact that for many benzenoid systems, both cata- and peri-condensed, the zeros of $\sigma(B)$ are not real numbers.

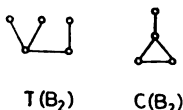
There is, however, an important class of benzenoid systems, for which all zeros of the sextet polynomial are real. The following result has been proved¹⁰².

If B is a non-branched cata-condensed benzenoid system (with h hexagons), then an acyclic graph T (with $h+1$ vertices) can be constructed, such that for all $k=0,1,2,\dots$,

$$s(B, k)=p(T, k). \quad (11)$$

(For the definition of the numbers $p(T, k)$ see^{77-80,102} and the section „Topological Resonance Energy“ of this review). The construction of the graph T was described in¹⁰². Since the matching polynomial has real zeros, the zeros of $\sigma(B)$ are real whenever eq. (11) holds.

$T(B_2)$ is the T -graph which corresponds to benzoanthracene, B_2 .



Eq. (11) was recently generalized¹⁰³ by demonstrating that for every benzenoid system B (with h hexagons) a graph C (with h vertices) can be constructed, such that for all values of k , except $k=1$,

$$s(B, k) = r(C, k),$$

where $r(C, k)$ denotes the number of ways in which k independent vertices are selected in the graph C .

C was named the Clar graph of the benzenoid system B ; it represents those combinatorial properties of B which are essential in the CAS theory. For example, $C(B_2)$ is the Clar graph of benzoanthracene, B_2 . The reader familiar with graph theory will observe that $C(B_2)$ is the line graph of $T(B_2)$. In ref. 103 a simple graph-theoretical procedure is described for the calculation of $r(C, k)$.

The formalism of the CAS theory has been recently extended to arbitrary alternant conjugated systems^{96,104}.

CONCLUDING REMARKS

The knowledge of the topological properties of benzenoid molecules is important for the complete understanding of their physical and chemical behaviour. Several chemical theories of benzenoid molecules, and in particular resonance, Hückel and Clar theory, have a topological background. Numerous mathematical relations between the basic notions of these theories show that they are intimately related.

The study of the topological properties of benzenoid molecules has a relatively long history. Irrespective of this, a remarkable variety of results in this field has been obtained only in the nearest past. Furthermore, numerous problems remained unsolved. Therefore it is legitimate to expect that the investigation of the topological properties of benzenoid molecules will be fruitful also in the future.

S U M M A R Y

The most important general results of the topological theories of benzenoid molecules are presented: relations between the basic invariants of a benzenoid graph, enumeration of Kekulé structures, spectral properties of benzenoid graphs, topological resonance energy, and the mathematical formalism of Clar's theory. Emphasis is given to the connections between the three main topological models which are currently used in the theoretical chemistry of benzenoid molecules — resonance theory, Hückel molecular orbital theory and Clar aromatic sextet theory.

ИЗВОД

ТОПОЛОШКЕ ОСОБИНЕ БЕНЗЕНОИДНИХ МОЛЕКУЛА

ИВАН ГУТМАН

Природно-математички факултет, Крагујевац

Приказани су најважнији општи резултати тополошких теорија бензеноидних молекула: везе међу основним инваријантама бензеноидног графа, пребројавање Kekulé-ових структура, спектралне особине бензеноидних граfoва, тополошка енергија резонанције и математички формализам Clar-ове теорије. Нарочита пажња је посвећена релацијама између теорије резонанције, Hückel-ове молекулско-орбиталне теорије и Clar-ове теорије ароматичног секстета. 104 референце.

(Примљено 22. јула 1982)

REFERENCES

1. R. Wizinger-Aust, J. B. Gillis, B. Heleferich, C. Wurster, „*Kekulé und seine Benzolformel*“, Verlag Chemie, Weinheim 1966
2. E. D. Bergmann, „*The Recent History of the Benzene Formula*“, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1969.
3. E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931)
4. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3225 (1931)
5. A. T. Balaban (ed.), „*Chemical Applications of Graph Theory*“, Academic Press, London 1976
6. A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstić, „*Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*“, Springer-Verlag, Berlin 1977
7. Elements of graph theory can be found e.g. in: D. Cvetković, „*Teorija grafova i njene primene*“, „Naučna knjiga, Beograd 1981
8. D. Cvetković, M. Doob, H. Sachs, „*Spectra of Graphs*“, Academic Press, New York 1980.
9. M. Randić, *Chem. Phys. Letters* **38**, 68 (1976)
10. M. Randić, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 444 (1977)
11. M. Randić, *Intern. J. Quantum Chem.* **17**, 549 (1980)
12. J. A. N. F. Gomes, *Theoret. Chim. Acta* **59**, 333 (1981)
13. V. E. Sahini, A. Savin, *Rev. Roumaine Chim.* **22**, 39 (1977)
14. V. E. Sahini, A. Savin, *Ibid.* **24**, 165 (1979)
15. M. Zander, *Z. Naturforsch.* **33a**, 1395 (1978)
16. M. Zander, *Ibid.* **33a**, 1398 (1978)
17. M. Zander, *Ibid.* **34a**, 521 (1979)
18. C. Bräuchle, H. Kabza, J. Voigtländer, *Ibid.* **34a**, 265 (1979)
19. C. Bräuchle, H. Kabza, J. Voigtländer, *Chem. Phys.* **48**, 369 (1980)
20. C. Bräuchle, J. Voigtländer, *Tetrahedron* **38**, 279 (1982)
21. K. D. Gundermann, C. Lohberger, M. Zander, *Z. Naturforsch.* **36a**, 276 (1981)
22. K. D. Gundermann, C. Lohberger, M. Zander, *Ibid.* **36a**, 1217 (1981)
23. S. El-Basil, *Intern. J. Quantum Chem.* **19**, 593 (1981)
24. S. El-Basil, *Indian J. Chem.* **20B**, 586 (1981)
25. E. Clar, „*The Aromatic Sextet*“, Wiley, London 1972
26. O. E. Polansky, G. Derflinger, *Intern. J. Quantum Chem.*, **1**, 379 (1967)
27. I. Gutman, S. Bosanac, *Tetrahedron* **33**, 1809 (1977)
28. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 1429 (1976)

29. See for example: C. A. Coulson, B. O'Leary, R. B. Mallion, „*Hückel Theory for Organic Chemists*”, Academic Press, London 1978
30. H. Hosoya, T. Yamaguchi, *Tetrahedron Letters* 4659 (1975)
31. A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.* **22**, 45 (1977)
32. A. T. Balaban, *Ibid.* **26**, 407 (1981)
33. O. E. Polansky, I. Gutman, *Match (Mülheim)* **5**, 227 (1979)
34. F. Harary, in: H. Sachs, H. J. Voss, H. Walther (eds.), „*Beiträge zur Graphentheorie*”, Teubner, Leipzig 1968, pp. 49—60
35. F. Harary, H. Harborth, *J. Comb. Inf. System Sci.* **1**, 1 (1976)
36. F. Harary, E. M. Palmer, „*Graphical Enumeration*”, Academic Press, New York 1973
37. A. T. Balaban, F. Harary, *Tetrahedron* **24**, 2505 (1968)
38. O. E. Polansky, D. H. Rouvray, *Match (Mülheim)* **2**, 63 (1976)
39. O. E. Polansky, D. H. Rouvray, *Ibid.* **2**, 91 (1976)
40. D. Cvetković, I. Gutman, N. Trinajstić, *J. Chem. Phys.* **61**, 2700 (1974)
41. For unsuccessful attempts to synthesize a benzenoid hydrocarbon without Kekulé structures see: E. Clar, W. Kemp, D. C. Stewart, *Tetrahedron* **3**, 325 (1958)
42. G. W. Wheland, „*The Theory of Resonance and Its Applications to Organic Chemistry*”, Wiley, New York 1953
43. W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2404 (1973)
44. W. C. Herndon, *Termochimica Acta* **8**, 225 (1973)
45. W. C. Herndon, M. L. Ellzey, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6631 (1974)
46. R. Swinborne-Sheldrake, W. C. Herndon, I. Gutman, *Tetrahedron Letters* 755 (1975)
47. I. Gutman, N. Trinajstić, C. F. Wilcox, *Tetrahedron* **31**, 143 (1975)
48. For review see: W. C. Herndon, *J. Chem. Educ.* **51**, 10 (1974)
49. M. Gordon, W. H. T. Davison, *J. Chem. Phys.* **20**, 428 (1952)
50. T. F. Yen, *Theoret. Chim. Acta* **20**, 399 (1971)
51. W. C. Herndon, *Tetrahedron* **29**, 3 (1973)
52. I. Gutman, D. Cvetković, *Croat. Chem. Acta* **46**, 15 (1974)
53. M. Randić, *J. Chem. Soc. Faraday II* **72**, 232 (1976)
54. D. Grensing, *Ph. D. Thesis*, Kiel 1979
55. O. E. Polansky, I. Gutman, *Match (Mülheim)* **8**, 269 (1980)
56. D. Biermann, W. Schmidt, *Israel J. Chem.* **20**, 312 (1980)
57. P. Eilfeld, W. Schmidt, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **24**, 101 (1981)
58. I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 411 (1981)
59. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta* **55**, (1982) in press
60. D. Cvetković, I. Gutman, N. Trinajstić, *Chem. Phys. Letters* **17**, 535 (1972)
61. W. J. Leakey, W. C. Herndon, V. T. Phan, *Linear and Multilinear Algebra* **3**, 193 (1975)
62. I. Gutman, *Match (Mülheim)* **13**, (1982) in press
63. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta* **46**, 209 (1974)
64. A. T. Balaban, unpublished results
65. H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **18**, 265 (1950)
66. M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 214**, 482 (1952)
67. E. Heilbronner in: „*Molecular Orbitals in Chemistry Physics and Biology*”, Academic Press, New York 1964, pp. 329—359
68. K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **22**, 1878 (1954); N. S. Ham, K. Ruedenberg, *Ibid.* **29**, 1215 (1958)
69. For details on various bond orders see: I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **43**, 379 (1978)
70. L. Pauling, „*The Nature of the Chemical Bond*”, Cornell University Press, Ithaca 1960, Ch. 7.5
71. N. S. Ham, *J. Chem. Phys.* **29**, 1229 (1958)
72. K. Ruedenberg, *Ibid.* **34**, 1884 (1961)

73. (a). I. Samuel, *Compt. Rend.* **252**, 1795 (1961); (b) E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1722 (1962)
74. C. A. Coulson, *Proc. Phys. Soc. (London)* **60**, 257 (1948)
75. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750 (1976)
76. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *Ibid.* **99**, 1692 (1977)
77. I. Gutman, *Publ. Inst. Math. (Beograd)* **22**, 63 (1977)
78. I. Gutman, *Match (Mülheim)* **6**, 75 (1979)
79. B. J. Farrell, *J. Comb. Theory* **27B**, 75 (1979)
80. C. D. Godsil, I. Gutman, *J. Graph Theory* **5**, 285 (1981)
81. C. D. Godsil, I. Gutman, *Z. Naturforsch.* **34a**, 776 (1979)
82. C. D. Godsil, I. Gutman, *Croat. Chem. Acta* **54**, 53 (1981)
83. For review on total π -electron energy see: I. Gutman, *Glasmik Hem. društva Beograd* **43**, 761 (1978)
84. I. Gutman, B. Mohar, *Chem. Phys. Letters* **77**, 567 (1981)
85. I. Gutman, *J. Chem. Soc. Faraday II*, in press
86. I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta* **48**, 297 (1976)
87. I. Gutman, *Z. Naturforsch.* **36a**, 128 (1981)
88. I. Gutman, S. Petrović, *Glasmik Hem. društva Beograd* **46**, 459 (1981)
89. B. J. Farrell, S. A. Wahid, submitted for publication
90. I. Gutman, *Z. Naturforsch.* **37a**, 248 (1982)
91. I. Gutman, E. J. Farrell, S. A. Wahid, submitted for publication
92. I. Gutman, B. Mohar, *Croat. Chem. Acta* **55**, (1982) in press
93. I. Gutman, *Ibid.* **55**, 309 (1982)
94. J. V. Knop, N. Trinajstić, *Intern. J. Quantum Chem. Symp.* **14**, 503 (1980)
95. I. Gutman, H. Hosoya, T. Yamaguchi, A. Motoyama, N. Kuboi, *Glasmik Hem. društva Beograd* **42**, 503 (1977)
96. I. Gutman, *Match (Mülheim)* **11**, 127 (1981)
97. N. Ohkami, A. Motoyama, T. Yamaguchi, H. Hosoya, I. Gutman, *Tetrahedron* **37**, 1113 (1981)
98. I. Gutman, unpublished results
99. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **50**, 2010 (1977)
100. I. Gutman, *Ibid.* **51**, 2729 (1978)
101. I. Gutman, *Z. Naturforsch.* **33a**, 840 (1978)
102. I. Gutman, *Theoret. Chim. Acta* **45**, 309 (1977)
103. I. Gutman, *Z. Naturforsch.* **37a**, 69 (1982)
104. I. Gutman, *Glasmik Hem. društva Beograd* **46**, 17 (1981).

SOLVOLYSIS OF SUBSTITUTED 2-ARYL-2-CYCLOHEXYL-1-METHYLETHYL TOSYLATES

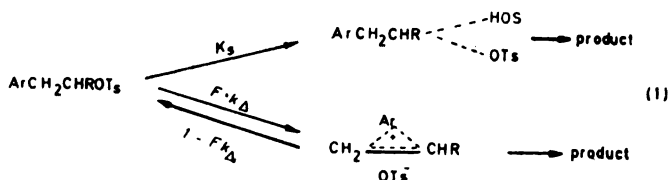
VERA KRSTIĆ and MILAN MUŠKATIROVIĆ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade,
P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 24 June 1982)

The solvolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates substituted at the phenyl ring by $X=p\text{-H}$, $p\text{-NO}_2$, $p\text{-COCH}_3$, $m\text{-Cl}$, $p\text{-Cl}$ and $p\text{-CH}_3$ in acetic and formic acids has been investigated. Assuming two separated and independent pathways (unassisted and assisted) implicit in the mathematical form of the equation $k_t = Fk_\Delta + k_s$, the total rate constants (k_t) were determined and the obtained values together with corresponding Hammett σ constants were used to calculate the rate constants k_Δ (for aryl-assisted reactions) and k_s (for non-assisted reactions). The plot of $\log Fk_\Delta$ obtained in this work for the substituted 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl system vs. $\log Fk_\Delta$ for the threo-2-aryl-1-methylpropyl analogs in AcOH which is known to solvolyse by k_s and k_Δ mechanisms^{1,2}, gives a good straight line. This indicates strongly that k_Δ rates (in AcOH) for 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates are a true measure of ionization with participation of the aryl group and support the description of the solvolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates as involving a discrete k_Δ and k_s processes.

In the analysis of solvolytic reactions involving primary and secondary arenesulphonate esters with neighbouring aryl groups it has been proposed for many years that neighbouring aryl group bridging can occur in the ionization step^{3,4}. In systems of the type shown in eq. 1 this analysis leads to the conclusion that there are two competing paths for displacement of tosylate, which are designated as k_Δ and k_s .



The k_Δ path involves aryl participation. The k_s path involves direct S_N2 displacement by nucleophile. Titrimetrically determined rate constants therefore, represent the sum of the constants of these two reactions:

$$k_t = Fk_\Delta + k_s$$

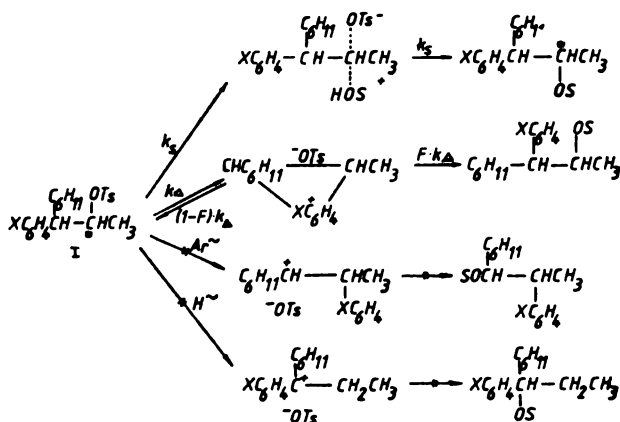
It has been proposed by Brown *et al.*⁵ that there are serious inconsistencies in the preceding theory.

More recently, studies initiated by Schleyer⁶ and completed by Brown and Schleyer¹ have convinced Brown of the existence of the phenonium ion in these reactions. They proved that all primary and most secondary aryl tosylates undergo solvolysis by two distinct pathways, aryl and solvent-assisted⁷ (k_{Δ} and k_s).

For some years we have also discussed solvolysis of 2-cyclohexyl-2-phenylethyl tosylate and related systems^{8,9} in terms of a competition between anchimerically assisted ionization (k_{Δ}) and anchimerically unassisted ionization (k_s).

The presence of a cyclohexyl group in the molecule of 2-phenylethyl tosylate enhances the assistance of the phenyl group. Further examinations were made with secondary aryl tosylates, namely substituted 2-phenyl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates I.

The 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl system (I) was chosen for study since it is structurally disposed against both aryl participation and aryl rearrangement. This simplifies the kinetic analysis, for the finding of any anchimerically assisted contribution (Fk_{Δ}) to the total rate (k_t) for members of this system can be explained only by aryl bridging, since there is neither a steric nor an electronic driving force for the formation of the new cation by aryl migration (Scheme 1).



Scheme. 1. Mechanism of the solvolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates I, X = *p*-NO₂, *p*-COCH₃, *m*-Cl, *p*-Cl, *p*-H and *p*-CH₃.

A series of phenyl-substituted 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates were synthesized and were solvolysed in acetic and formic acids as solvents. The overall rates (k_t) were titrimetrically determined.

Table I lists the acetolysis and formolysis data obtained for a series of the secondary 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates (I).

The titrimetric rate constants from the Table I were dissected into their constituent Fk_{Δ} and k_s according to the equation⁴:

$$k_t = Fk_{\Delta} + k_s.$$

TABLE I. Data for acetolysis and formolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates: $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CHCH}_3\text{OTs}$

X	Solvent	Temp. °C	k_t , s ⁻¹
<i>p</i> -CH ₃	AcOH	75	1.32×10^{-3}
	HCOOH	75	2.00×10^{-3}
<i>p</i> -H	AcOH	75	2.89×10^{-4}
	HCOOH	75	7.08×10^{-3}
		50	1.27×10^{-3}
		40	5.97×10^{-3}
<i>p</i> -Cl	AcOH	75	7.29×10^{-5}
	HCOOH	75	2.52×10^{-3}
<i>m</i> -Cl	AcOH	75	4.00×10^{-5}
	HCOOH	75	1.59×10^{-3}
<i>p</i> -NO ₂	AcOH	75	1.91×10^{-5}
	HCOOH	75	7.59×10^{-4}
<i>p</i> -COCH ₃	AcOH	75	2.64×10^{-5}
	HCOOH	75	1.10×10^{-3}

It was assumed that in the cases where the substituents X in I are sufficiently deactivating (*p*-NO₂, *p*-COCH₃) no participation takes place and the compounds react by an unassisted pathway ($k_t = k_s$). Rate data for the solvolysis of these compounds, plotted against σ constants gave a correlation line with slope $\rho = -0.5$, reflecting the minor effects of these two substituted β -aryl rings (Fig. 1).

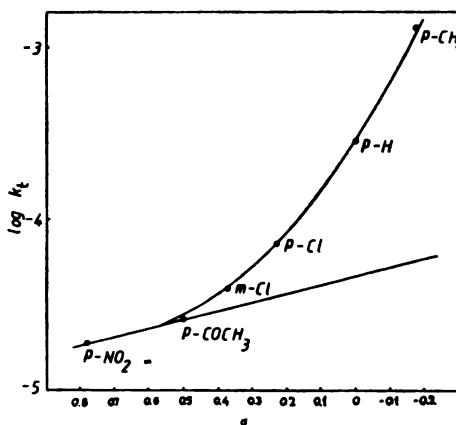


Fig. 1. Rates of acetolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates at 75° vs. σ constants ($\rho = -0.5$).

Extrapolation of this line defines the k_s contribution for the other substituents as well.

Activation of the aryl rings in I by sufficiently electron-releasing substituents facilitates participation. The k_t for such substrates necessarily deviates (Fig. 1) from the k_s line defined by the deactivated compounds. The extent of this deviation is a measure of Fk_A (Table II).

TABLE II. Data for acetolysis and formolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates: I, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CHCH}_3\text{OTs}$

X	Solvent	Temp. °C	k_s, s^{-1}	Fk_Δ, s^{-1}	$\frac{Fk_\Delta}{k_t} \times 100$
<i>p</i> -CH ₃	AcOH	75	5.76×10^{-5}	1.26×10^{-3}	95.4
	HCOOH	75	2.75×10^{-3}	1.73×10^{-3}	86.5
<i>p</i> -H	AcOH	75	4.79×10^{-5}	2.41×10^{-4}	83.3
	HCOOH	75	2.09×10^{-3}	4.99×10^{-3}	70.4
<i>p</i> -Cl	AcOOH	75	3.64×10^{-5}	3.65×10^{-5}	50
	HCOOH	75	1.26×10^{-3}	1.26×10^{-3}	50
<i>m</i> -Cl	AcOH	75	3.02×10^{-5}	0.98×10^{-5}	24.5
	HCOOH	75	1.13×10^{-3}	0.46×10^{-3}	29
<i>p</i> -NO ₂	AcOH	75	1.91×10^{-5}	0	0
	HCOOH	75	7.59×10^{-4}	0	0
<i>p</i> -COCH ₃	AcOH	75	2.64×10^{-5}	0	0
	HCOOH	75	1.10×10^{-3}	0	0

The $\log Fk_\Delta$ values for the substrates with electron-releasing substituents (*p*-Cl, *m*-Cl, *p*-CH₃) are linearly correlated with good precision by the electrophilic substituent constants σ^+ (Fig. 2).

The high degree of charge delocalization into the participating aryl nucleus under this experimental conditions is revealed by the value of $\rho = -3.1$.

The attempt to dissect formolysis rate constants (k_t) into Fk_Δ and k_s , according to the previously applied procedure was unsuccessful (Fig. 3). Fk_Δ values

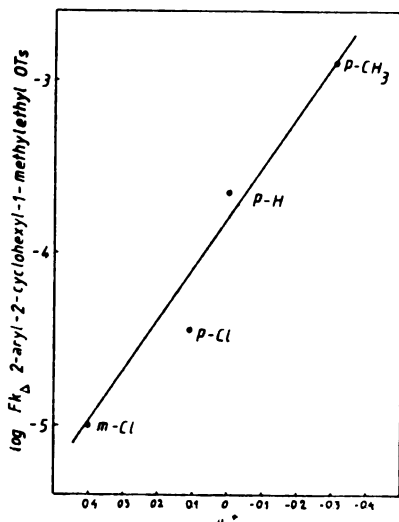


Fig. 2. Plot of $\log Fk_\Delta$ for 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates vs. σ^+ (AcOH at 75°, $\rho = -3.1$, coeff. 0.97).

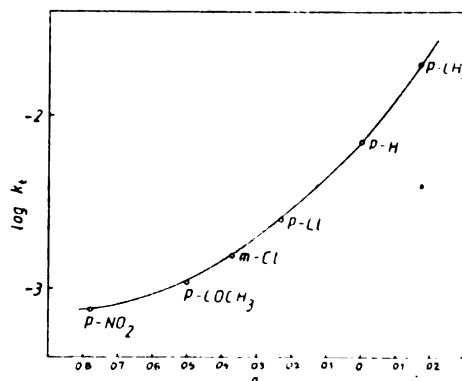


Fig. 3. Rates of formolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates at 75° vs. σ constants.

for all aryl-substituted derivatives obtained in this manner are smaller than the corresponding acetolysis Fk_{Δ} values (Table II). This is not in agreement with expectation since formic acid is known to be a solvent which favours a k_{Δ} mechanism.

We concluded that k_s defined by the formolysis data for p -NO₂ and p -COCH₃ derivatives does not correspond to the rate constant for a solvent-assisted pathway. Most probably even these two least reactive derivatives react by an aryl-assisted mechanism.

Furthermore the formolysis rate k_t data correlate linearly with good precision with electrophilic substituent constants σ^+ (Fig. 4), supporting the conclusion that the formolysis of all the substrates being investigated proceeds entirely with neighbouring aryl group participation.

Comparison of the rates for the 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl system and literature values for the 2-aryl-1-methylethyl system^{7,10} show that substitution at the carbon atom bearing the aryl group by a cyclohexyl group increases the acetolysis rate in all cases and that the enhancement is biggest for electron-releasing aryl substituents (Table III).

TABLE III. Effect of cyclohexyl group on acetolysis rate at 75°C

X	XC ₆ H ₄ CH ₂ CH(CH ₃)OTs ^{7,10}	XC ₆ H ₄ CH(C ₆ H ₁₁)CH(CH ₃)OTs	$\frac{k_{tI}}{k_{tII}}$ AcOH
	II, k_t , s ⁻¹	I, k_t , s ⁻¹	
<i>m</i> -Cl	4.77×10^{-6}	4.00×10^{-5}	8
<i>p</i> -Cl	5.72×10^{-6}	7.29×10^{-5}	12
<i>p</i> -H	1.31×10^{-5}	2.89×10^{-4}	22
<i>p</i> -CH ₃	3.27×10^{-5}	1.32×10^{-3}	40

That this increase is the result of the increased magnitude of Fk_{Δ} can be seen from data given in Table IV.

TABLE IV. Percent aryl assisted reaction for secondary aryl substrates

Arensulphonates	Temp. °C	Solvent	$(Fk_{\Delta}/k_t) \cdot 100$			
			<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -H	<i>p</i> -CH ₃
XC ₆ H ₄ CH ₂ CH(CH ₃)OTs ⁷	100	AcOH	0	0	47	64
XC ₆ H ₄ CH(CH ₃)CH(CH ₃)OTs ⁷	75	AcOH	0	30	68	89
XC ₆ H ₄ CH(C ₆ H ₁₁)CH(CH ₃)OTs	75	AcOH	24	50	83	100

The same was concluded for the primary 2-aryl-2-cyclohexylethyl tosylates⁹.

The data in Table IV also show that a cyclohexyl group as a β -substituent has a stronger effect than a β -methyl group.

It was reported in the literature that the rate and product of the acetolysis of *threo*-2-aryl-1-methylpropyl tosylates can be also adequately interpreted by assuming two independent processes: aryl-assisted (Fk_{Δ}) and solvent-assisted (k_s)^{1,2}.

If the solvolysis of our secondary 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylate is of the same mechanism, which is strongly indicated by the previously discussed results, we would expect a linear correlation of $\log Fk_{\Delta}$ for the 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates against $\log Fk_{\Delta}$ for the *threo*-2-aryl-1-methylpropyl tosylates.

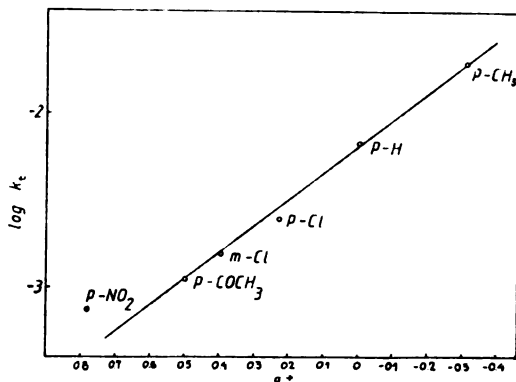


Fig. 4. Rates of formolysis of 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates at 75° vs. σ^+ constants (corr. coeff. 0.98).

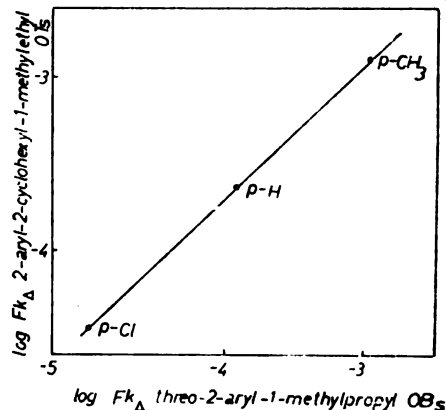


Fig. 5. Plot of $\log Fk_{\Delta}$ for 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates and $\log Fk_{\Delta}$ for *threo*-2-aryl-1-methylpropyl *p*-bromobenzenesulphonates at 75° in AcOH, $\rho=0.94$ (corr. coeff. 0.99).

The plot of $\log Fk_{\Delta}$ for the substituted 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl system vs. $\log Fk_{\Delta}$ for the *threo*-2-aryl-1-methylpropyl analogues in AcOH gives a good straight line through the points for *p*-Cl, *p*-H and *p*-CH₃ with a slope of $\rho=0.94$ (Fig. 5).

This indicated strongly that k_{Δ} rates (obtained by correlation in AcOH for 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates) are a true measure of ionization with participation of the aryl group.

EXPERIMENTAL

2-Cyclohexyl-1-methyl-2-phenylethyl tosylate. The alcohol was prepared by the addition of the Grignard reagent of methyl iodide and Mg to α -cyclohexylphenylacetaldehyde. The tosylate was prepared according to the method of Brown¹¹, with *p*-toluenesulphonyl chloride in pyridine. Recrystallized from ethanol, m.p. 105°.

(Found: C, 70.83; H, 7.50; S, 8.30. C₂₂H₂₈SO₃ requires, C, 70.93; H, 7.57; S, 8.60%).

IR Spectrum (cm⁻¹): 1420—1330 (R—SO₂—OR), 1200—1040 (—S=O), 2800—2950

(C₆H₁₁—, CH₃—), and 700 (C₆H₅—).

2-(*p*-Chlorophenyl)-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylate. The alcohol was prepared by the addition of the Grignard reagent of methyl iodide and Mg to α -cyclohexyl-(*p*-chlorophenyl) acetaldehyde. The tosylate prepared according to the method of Brown¹¹, m.p. 104—106°.

(Found: C, 64.50; H, 6.67; S, 7.85. C₂₂H₂₇ClSO₃ requires, C, 64.92; H, 6.68; S, 7.87%).

IR Spectrum (cm⁻¹): 1420—1330 (R—SO₂—OR), 1200—1040 (—S=O), 2800—3000 (C₆H₁₁—, CH₃—).

2-Cyclohexyl-1-methyl-1-(p-nitrophenyl)ethyl acetate, was prepared by the nitration of 1-cyclohexyl-1-methyl-2-phenylethyl acetate¹², m.p. 49°.

(Found: C, 66.80; H, 7.60; C₁₇H₂₂NO₄ requires, C, 66.86; H, 7.59).

IR Spectrum (cm⁻¹): 1100 (OH-sec.), 3200—3500 (OH), 1345—1540 (p-NO₂).

1-Cyclohexyl-1-(p-nitrophenyl)propan-2-ol, was prepared in 80% yield by hydrolysis of acetate with 0.5 mol/lam⁸ HCl in methanol. The crude alcohol was used for the tosylate.

2-Cyclohexyl-1-methyl-2-(p-nitrophenyl tosylate. The tosylate was prepared according to the method of Thomson¹³, m.p. 50°.

(Found: C, 63.00; H, 6.50; S, 7.57. C₂₂H₂₇NSO₆ requires, C, 63.28; H, 6.51; S, 8.67%).

Cyclohexyl-(p-tolyl)methanol. The alcohol was prepared from the Grignard reagent of cyclohexyl bromide and Mg *p*-methylbenzaldehyde in 60% yield, m.p. 41—42°.

Chloro(cyclohexyl)-(p-tolyl)methane was prepared from the corresponding alcohol and SOCl₂ in absolute toluene¹⁴ in 60% yield, b.p. 180°/14 mmHg.

(Found: C, 75.40; H, 8.50; C₁₄H₁₁Cl requires, C, 75.48; H, 8.59%).

Cyclohexyl-(p-tolyl)acetic acid was obtained by the addition of CO₂ in the Grignard of chloro(cyclohexyl)-(p-tolyl)methane and Mg by the standard method in a yield of 30%, m.p. 105°.

(Found: C, 77.50; H, 8.50. C₁₃H₂₀O₂ requires, C, 77.55; H, 8.67%).

Cyclohexyl-(p-tolyl)acetyl chloride was prepared from the acid and SOCl₂¹⁴ in a yield of 50%, b.p. 180°/14 mmHg.

Cyclohexyl-(p-tolyl)acetaldehyde was prepared by the reduction of the acid¹⁴ in a yield of 30%. The crude aldehyde was used for the other synthesis.

2-Cyclohexyl-1-methyl-2-(p-tolyl)ethyl tosylate. The alcohol was prepared from the appropriate aldehyde and the Grignard reagent of methyl iodide and Mg in a yield of 20%. The tosylate was prepared from the crude alcohol and *p*-toluenesulphonyl chloride in pyridine¹³ in a yield of 20%, m.p. 120°.

(Found: C, 71.20; H, 7.60; S, 8.0. C₂₃H₃₀SO₃ requires, C, 71.46; H, 7.82; S, 8.29%).

IR Spectrum (cm⁻¹): 1420—1330 (R—SO₂OR), 1200—1040 (—S=O), 2800—2950 (C₆H₁₁—, CH₂—).

m-Chlorophenyl(cyclohexyl)acetoneitrile was prepared from *m*-chlorobenzyl cyanide and cyclohexyl bromide with NaNH₂ in absolute benzene¹⁵ in a yield of 60%, b.p. 180°/1 mmHg.

(Found: C, 71.50; H, 6.90. C₁₄H₁₆ClN requires, C, 71.94; 6.89%).

m-Chlorophenyl(cyclohexyl)acetate acid was prepared from the nitrile and KOH in ethyleneglycol¹⁶ in a yield of 85%, m.p. 133—135°.

(Found: C, 65.95; H, 6.00. C₁₄H₁₇ClO₂ requires, C, 66.01; H, 6.33%).

m-Chlorophenyl(cyclohexyl)acetyl chloride was prepared from the acid and SOCl₂¹⁴ in a yield of 60%, b.p. 190°/14 mmHg.

1-(m-Chlorophenyl)-1-cyclohexylpropan-2-ol. The alcohol was prepared from the *m*-chlorophenyl(cyclohexyl)acetaldehyde (obtained from acetyl chloride) and the Grignard reagent of methyl iodide and Mg by the standard method in a yield of 30%; the crude alcohol was used for the tosylate.

2-(m-Chlorophenyl)-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylate was prepared from the alcohol and *p*-toluenesulphonyl chloride¹³ in a yield of 30%, m.p. 98°.

(Found: C, 64.60; H, 6.48; S, 7.70. C₂₂H₂₇ClSO₃ requires, C, 64.91; H, 6.68; S, 7.78%).

2-(Acetylphenyl)-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylate. The alcohol was prepared from the acetylation of the acetate¹³ and the tosylate from the alcohol and *p*-toluenesulphonyl chloride¹³ in yield of 15% m.p. 115°.

(Found: C, 68.89; H, 7.00; S, 7.50. C₂₄H₃₀SO₄ requires, C, 69.53; H, 7.29; S, 7.73%).

Rate measurements. Solvents used were reagent grade.

Formic acid (98—100%) was purified¹⁷. The low-boiling components were distilled off through a column until the head temperature reached 99°. After cooling, pure boric anhydride (4 g per gram of water, calculated on the basis of 2% water) was added. After it had stood three days at room temperature, the formic acid was decanted and distilled from some fresh boric anhydride.

Anhydrous acetic acid was prepared by refluxing 99.8% acetic acid (994.9 ml) with acetic anhydride (5.1 ml) for four hours. Distillation yielded as a main fraction, the acid b.p. 118°¹⁸.

Rate measurements were accomplished by usual sealed ampoule technique^{18, 19}.

The thermostat was of conventional design and maintained the temperature within 0.5°

Reaction mixtures were usually prepared from a known weight of solute and from solvent (0.05 g tosylate in 25 ml solvent). The purity of each ester was checked by complete hydrolysis. The infinite titres for all investigated compounds correspond to 98—100% ester content.

Reactions were followed to about 75—90% completion. Reactions were followed by withdrawing ampoules from the thermostat at suitable intervals and titrating 2 ml aliquots of the reaction mixtures. The liberated *p*-toluenesulfonic acid was titrated with 0.02 mol/dm³ sodium acetate in acetic acid. The indicators used were bromphenol blue for acetolysis and bromocresol green for formolysis. The end point in the formolysis was improved by dilution of a 2 ml aliquot with 5 ml of purified dioxane and titrating to bromocresol green end point.

Good first-order behaviour was observed for both acetolysis and formolysis.

The values of k_t were calculated from the expression:

$$k_t = \frac{2.303}{\tau} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

ИЗВОД

СОЛВОЛИЗА СУПСТИТУИСАНИХ 2-АРИЛ-2-ЦИКЛОХЕКСИЛ-1-МЕТИЛСТИЛ ТОЗИЛАТА

ВЕРА КРСТИЋ и МИЛАН МУШКАТИРОВИЋ

Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, њ.бр. 494, 11001 Београд

У раду је испитана солволнза 2-арил-2-циклохексил-1-метилетил тозилата са супституенима у фенил групи *p*-H, *p*-NO₂, *p*-COCH₃, *m*-Cl, *p*-Cl и *p*-CH₃ у сирћетној и мрављој киселини. Одређене су укупне константе брзине (k_t) претпостављајући одвијање реакције по два паралелна и независна механизма (неасистирани и асистирани) чије константе брзине се математички могу довести у везу са титриметријски одређеном укупном константом брзине једначином $k_t = Fk_\Delta + k_s$. На основу ових константи брзина (k_t) и Hammett-ових σ константи израчунате су константе брзине k_Δ (за арил-асистиране реакције) и k_s (за неасистиране реакције). Корелацијом Fk_Δ добијених у овом раду за супституисани 2-арил-2-циклохексил -1-метилетил систем и $\log Fk_\Delta$ за *изео*-2-арил-1-метилпропил аналоге у АсОН за које се зна да солволнзују по k_s и k_Δ механизму^{1,2} добијена је права. То показује да су израчунате константе k_Δ (у АсОН) за 2-арил-2-циклохексил-1-метилетил тозилате права мера јонизације уз партиципацију арил групе и потврђују да се солволнза 2-арил-2-циклохексил-1-метилетил тозилата одвија по k_Δ и k_s механизму.

(Примљено 24. јуна 1982)

REFERENCES

1. H. C. Brown, C. J. Kim, C. J. Lancelot, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5244 (1970); H. C. Brown, C. J. Kim, *Ibid.* **93**, 5756 (1971)
2. C. J. Kim, H. C. Brown, *Ibid.* **91**, 4289 (1969)
3. D. J. Cram, *Ibid.* **71**, 3863 (1949); D. J. Cram, *Ibid.* **71**, 3875 (1949); D. J. Cram, L. A. Singler, *Ibid.* **85**, 1075 (1963); D. J. Cram, *Ibid.* **86**, 3767 (1964); D. J. Cram, J. A. Thomson, *Ibid.* **89**, 6766 (1967)
4. S. Winstein, *Bull. Soc. Chim. France* 55C (1951); S. Winstein, C. R. Lindegren, H. Marshall, L. L. Ingraham, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 147 (1953); E. F. Jenny, S. Winstein, *Helv. Chim. Acta* **41**, 807 (1958); A. Diaz, I. Lazdins, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6546 (1968)
5. H. C. Brown, K. J. Morgan, F. J. Chloupek, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2137 (1965); H. C. Brown, R. Bernheimer, C. J. Kim, S. E. Scheppele, *Ibid.*, **89**, 370 (1967); H. C. Brown, C. J. Kim, *Ibid.* **90**, 2082 (1968)
6. C. J. Lancelot, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4291, 4296 (1969); C. J. Lancelot, J. J. Harper, P. v. Schleyer, *Ibid.* **91**, 4294 (1969); P. v. R. Schleyer, C. J. Lancelot, *Ibid.* **91**, 4297 (1969).
7. F. L. Schadt, C. J. Lancelot, P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **100**, 228 (1978)
8. M. Muškatirović, V. Krstić, *Liebigs Ann. Chem.* 1964 (1976)
9. V. Krstić, M. Muškatirović, *Ibid.* 1638 (1980)
10. S. Winstein, M. Brown, K. C. Schreiber, A. H. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1140 (1952)
11. H. Brown, R. Bernheimer, *Ibid.* **87**, 1280 (1965)
12. C. Kim, H. Brown, *Ibid.* **94**, 5050 (1972)
13. J. Thomson, D. Cram, *Ibid.* **91**, 1778 (1969)
14. E. Venus-Danilova, A. Bolshukhin, *Zh. Obshch. Khim.* **7**, 2827 (1937)
15. E. Hancock, A. Cope, *Org. Syn. Coll.* Vol. III, 219 (1955)
16. H. Gilman, N. Beaver, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 522 (1925)
17. S. Winstein, H. Marsfall, *Ibid.* **74**, 1120 (1952)
18. D. Robert, *J. Org. Chem.* **33**, 2712 (1968)
19. S. Winstein, B. Morse, E. Grundwald, K. Schreiber, J. Corse, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1113 (1952).

IMMOBILIZATION OF GLUCOAMYLASE. IV. COVALENT BONDING OF THE ENZYME TO MODIFIED CELLULOSE MATRICES

DORĐE PETROVIĆ, BRANKA BARL, ALEKSANDAR GELINEO, VERA VANDEL,
MILICA MILOSAVLJEVIĆ and VERICA ĐERMANOVIĆ

*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade Yugoslavia*

(Received 16 July 1982)

Microcrystalline cellulose was modified as to obtain carboxymethyl cellulose, various polymethylene diamino carboxymethyl cellulose and succinyl-octamethylene diamino carboxymethyl cellulose derivatives. Commercial glucoamylase was covalently linked to all of these matrices and the activities of the modified enzymes thus obtained have been assayed. The measured activities of some of the products were in the lower activity range of the usual commercial preparations of insolubilized glucoamylase, but the activity of one group of the new preparations (glucoamylase octamethylene diamino carboxymethyl cellulose) exceeded for almost two times the activity of one of the leading commercial preparations of immobilized glucoamylase.

In a previous paper the covalent bonding of glucoamylase to CNBr-activated microcrystalline cellulose has been reported¹. The activity of the obtained preparation was low and the modified enzyme had lost a lot of the properties of the starting soluble enzyme. The explanations of these results were sought both in structural changes of the activated matrix in the course of the catalytic reaction and in the non-specific bonding of the enzyme to the matrix surface in course of the immobilization — both leading to inactivation of the enzyme and inhibition of the enzyme activity.

In order to obtain better preparations of immobilized glucoamylase and to investigate the above mentioned problems more thoroughly, the enzyme has been covalently linked to modified cellulose matrices with different lengths of the „spacer arms“. At the same time, the enzyme was bound to the matrix either by its amino or by its carboxyl groups.

EXPERIMENTAL

Carboxymethyl cellulose: Cellulose (30—60 g) was suspended in dioxane (100—200 ml) and stirred (6—48 h) with an excess of monochloroacetic acid, at temperatures between 18 and 101 °C. The products have been filtered off, washed with dioxane, dried and weighed. Depending upon the reaction conditions, the products contained 0.021 to 0.32 moles of carboxymethyl groups per mole of cellulose. Free carboxyl groups were indicated by the greenish-yellow colour of the sample in the TNBS test.

Polymethylene diamino carboxymethyl cellulose (DCM): Carboxymethyl cellulose (15–40 g) obtained as described above, was suspended in small amounts of dioxane or mixtures of dioxane/ethanol/water (1:1:1). To the well stirred suspension an excess of octa- or deca-methylenediamine (dissolved in dioxane or in the above mentioned solvent mixture) was added — together with EDAC or dicyclohexyl carbodiimide (200–500 mg). The reaction mixture was adjusted to a pH between 5.2 and 8.8 and stirred for 4–24 h at a temperature between 18° and the boiling point. After the reaction was discontinued, the pH was found between 4.2 and 9.3. The reaction product was filtered off, washed, dried and weighed — to indicate an up to 96% yield of DCM. Free terminal amino groups at the spacer were indicated by an orange colour of the sample in the TNBS test².

Succinyl polymethylene diamino carboxymethyl cellulose (SDCM): DCM (15–20 g) obtained as described above, was suspended in approx. 200 ml of a solvent mixture consisting of dioxane/ethanol/water (1:1:2). To the well stirred suspension an excess of succinyl anhydride (dissolved in the same solvent mixture) was added — followed by approx. 400 mg of dicyclohexyl carbodiimide. After 24 h of boiling the well stirred reaction mixture, and upon cooling to room temperature, the product was filtered off, washed, dried and finally weighed — to indicate an approx. 100% yield of SDCM. Free carboxyl groups terminating the spacer arms of the matrix were indicated by a greenish-yellow colour of the sample in the TNBS test.

Covalent bonding of glucoamylase to the modified cellulose matrices: Any matrix (9–30 g), prepared according to any of the above described procedures, was suspended in water (50–80 ml) and mechanically stirred at a temperature between 4 and 20°. EDAC (200–700 mg) was added, followed by pouring of glucoamylase (340–4079 IU) into the reaction mixture. After 24–72 h of stirring, while the pH was kept at 4.7 ± 0.5 , the reaction product was filtered off, thoroughly washed with water and stored under water at 4°. Assays of the modified enzymes at 30° and at pH 4.5 indicated activities of 0.034 to 1.94 IU per ml of the preparation. Assays performed under optimal conditions for pH and temperature indicated activities of 0.066 to 6.09 IU/ml of the corresponding preparation. The excess of the activity used for coupling could be recovered from the combined filtrate and wash.

The activity was defined as the number of micromoles of glucose obtained in one minute from 1.6% of soluble starch solutions, at 30° and at pH 4.5 (if not otherwise stated) in a hydrolytical reaction catalysed by one milliliter of the enzyme. Glucose determinations were performed by the OTD method³. For some purpose (relative activity etc.) the enzyme was assayed by using *p*-nitrophenyl- α -D-glycopyranoside as substrate⁴.

The starting soluble enzyme used for covalent bonding to the insoluble matrices was „Amyloglucosidase Novo 150 L”. The commercial insoluble enzyme, used for comparison of the modified enzymes prepared was „Dextrozyme SP 146”, with a declared activity of 40 IAG/ml. Both of the commercial enzymes have been purchased from NOVO, Denmark.

Cellulose used in obtaining the modified cellulose matrices was „Cellulose, Microcrystalline, for Column Chromatography”, Merck, Darmstadt.

RESULTS AND DISCUSSION

Generally, two groups of modified cellulose matrices were obtained: the first having spacer arms ending with free carboxyl groups and the second having spacer arms ending with free amino groups. Within both of these series of modified cellulose matrices the spacer arms were of various lengths.

The modified enzymes obtained by covalent linking of amino groups of the protein to carboxyl groups of the matrices (enzyme-carboxymethyl cellulose and enzyme-SDCM preparations) were found to have remarkably low activities. Despite the fact that in these preparations the enzyme was spaced at different distances from the insoluble matrix backbones — the difference in their average activities was only marginal (see Table I). These results urged to the assumption that by establishing of covalent bonds between the enzyme's amino groups (either terminal or non-specific) and the carboxylic groups of the matrices (close or distant

to the matrix backbone), changes are caused in the proximity of the active site of the enzyme.

To obtain some first evidence in favour or against this idea, glucoamylase was covalently bound to DCM-matrices. The reason was obvious: to involve the carboxylic groups of the enzyme into the covalent bond of glucoamylase and the amino groups available on the surface of the matrix. The modified enzymes thus obtained were assayed and found all active. The activity of one of the preparations (glucoamylase octamethylenediamino carboxymethyl cellulose) exceeded by large not only the activities of the before mentioned group of preparations, but was found twice as high as the activity of one of the leading commercial preparations of insolubilized glucoamylase (Dextrozyme SP 146, Novo, Denmark) see (Table I).

TABLE I. Average activities of several enzyme preparations used or obtained in this work (at pH 4.5)

Enzyme	Average activity ($\mu\text{M}/\text{ml} \cdot \text{min}$)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
Amyloglucosidase	2080	30
Novo 150 L	13890	60
Dextrozyme SP 146	1.04	30
(dec. act. 30 IAG/ml)	3.14	50
E — CMCel	0.03	30
	—	—
E — DCM	1.94	30
	6.09	60
E — SDCM	0.07	30
	—	—

On scanning the temperature and pH optima of the modified enzymes obtained (Tables II and III and Figs 1 and 2) it was found that the temperature optimum of one of the E-DCM group of preparations was shifted to somewhat higher values (60°) than found as the temperature optimum of the commercially available insolubilized glucoamylase preparation — but being in the same region as the temperature optimum of the „native“, starting soluble enzyme, the „AMG Novo 150 L“.

As evident from the above data, the properties of the E-DCM preparations differ favourably from the properties of the commercially available insolubilized glucoamylase preparation. From Table III and Figure 2 it is evident that the E-DCM preparations have the same pH optimum as the starting soluble enzyme.

These results indicate that by covalent linking of carboxyl groups of glucoamylase to amino groups terminating the spacer of the matrix backbone, only minor changes in glucoamylase enzymatic properties occur. The better thermal stability of the insolubilized glucoamylase E-DCM preparations is explained by assuming that the covalently bound matrix stabilizes the „native“ conformation and shields the enzyme protein.

TABLE II. Effect of pH on the activity of Amyloglucosidase Novo 150 L and immobilized enzyme preparation on octamethylenediamino-carboxymethylcellulose (DCM)

pH	Enzyme	Volume of used enzyme (ml)	Volume of used substrate (ml)	Optical density for $\tau = 60$ min	Activity of used enzyme ($\mu\text{M}/\text{ml} \cdot \text{min}$)	Relative activity of enzyme (%)
3.0	Amyloglucosidase	2×10^{-3}	40	0.073	1388	66.7
	Novo 150 L (E)	—	—	—	—	—
	E-DCM	1.70	20	0.086	1.05	61.8
	Amylogl. 150 L E-DCM	2.15	20	0.126	1.23	72.7
4.5	Amylogl. 150 L	2×10^{-3}	40	0.080	1527	73.3
	E-DCM	1.80	20	0.129	1.48	87.5
5.0	Amylogl. 150 L	2×10^{-3}	40	0.110	2083	100.0
	E-DCM	1.50	20	0.125	1.69	100.0
5.5	Amylogl. 150 L	2×10^{-3}	40	0.096	1833	88.0
	E-DCM	2.00	20	0.150	1.62	95.9
6.0	Amylogl. 150 L	2×10^{-3}	40	0.091	1736	83.3
	E-DCM	1.45	20	0.116	1.56	92.1
6.5	Amylogl. 150 L	2×10^{-3}	40	0.075	1444	69.3
	E-DCM	1.45	20	0.100	1.41	83.2
7.0	Amylogl. 150 L	2×10^{-3}	40	0.056	1083	52.0
	E-DCM	2.20	20	0.073	0.70	41.4

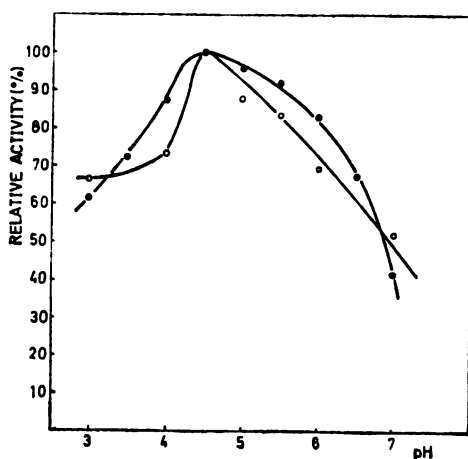


Fig. 1

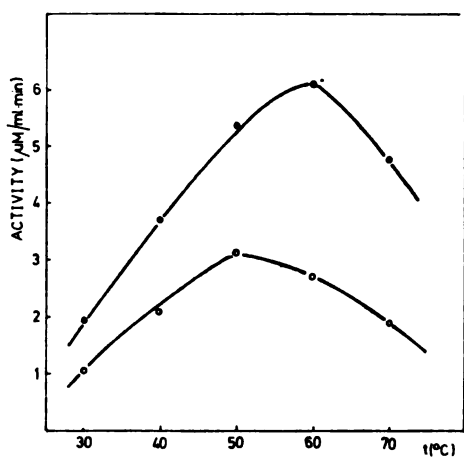


Fig. 2

Fig. 1. Effect of pH on the glucoamylase activity. ○ — AMG Novo 150 L, ● — immobilized enzyme preparation on DCM.

Fig. 2. Effect of temperature on the glucoamylase activity. ○ — Dextrozyme SP 146, ● — immobilized enzyme preparation on DCM.

TABLE III. Effect of temperature on the activity of Dextrozyme SP 146 (dec. act. 40 IAG/ml) and immobilized enzyme preparation on octamethylenediamino-carboxymethyl-cellulose (E-DCM)

t (°C)	Enzyme	Volume of used enzyme (ml)	Volume of used sub- strate (ml)	Optical density for $\tau=60$ min	Activity of used enzyme ($\mu\text{M}/\text{ml} \cdot \text{min}$)	Relative activity of enzyme (%)
30	Dextrozyme SP 146	1.0	10	0.110	1.04	33.2
	E-DCM	4.0	50	0.152	1.94	31.9
40	Dextrozyme SP 146	1.0	10	0.232	2.18	69.5
	E-DCM	1.8	20	0.326	3.72	61.0
50	Dextrozyme SP 146	1.0	10	0.334	3.14	100.0
	E-DCM	1.5	20	0.400	5.37	88.3
60	Dextrozyme SP 146	1.0	10	0.287	2.71	86.3
	E-DCM	1.8	20	0.537	6.09	100.0
70	Dextrozyme SP 146	1.0	10	0.201	1.89	60.2
	E-DCM	1.9	20	0.442	4.77	78.4

ИЗВОД

ИМОБИЛИЗАЦИЈА ГЛУКОАМИЛАЗЕ. IV. КОВАЛЕНТНО ВЕЗИВАЊЕ ЕНЗИМА ЗА МАТРИЦЕ КОЈЕ СЕ САСТОЈЕ ОД МОДИФИКОВАНЕ ЦЕЛУЛОЗЕ

БОРБЕ ПЕТРОВИЋ, БРАНКА БАРЛ, АЛЕКСАНДАР БЕЛИНЕО, ВЕРА ВАНЂЕЛ,
МИЛИЦА МИЛОСАВЉЕВИЋ и ВЕРА ВЕРМАНОВИЋ

Хемијски институт Природно-математичког Факултета Универзитета у Београду, б.бр. 550,
11001 Београд и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд, Његошева 12,
11000 Београд

Микрокристална целулоза модификована је у карбоксиметил целулозу, различите деривате полиметилендиамино-карбоксиметил целулозе и различите деривате сукцинил-полиметилендиамино-карбоксиметил целулозе. Глукоамилаза је ковалентно везана за све овако добивене матрице, па је на тај начин добивеним модификованим ензимима испитивана активност под различитим условима. Добивене вредности за активност биле су код једне групе препарата веома ниске, док је код друге групе новосинтетизованих имобилисаних ензимских препарата активност била чак и два пута већа од активности једног од водећих комерцијалних препарата имобилисане глукоамилазе (Dextrozyme SP 146, декларисана активност 40 IAG, произвођач Novo, Данска).

(Примљено 16. јула 1982)

REFERENCES

1. V. Vandel, B. Barl, A. Gelineo, M. Milosavljević, V. Đermanović Đ. Petrović, *Glasmik Hemi. društva Beograd* **46**, 75 (1981)
2. J. K. Inman, H. M. Dintzis, *Biochemistry* **8**, 4074 (1969)
3. E. Nulyman, *Nature* **183**, 102 (1951)
4. J. R. Ford, J. A. Nunley, Yu-Teh Li, R. P. Chambres, W. Cohen, *Anal. Biochem.* **54**, 120 (1973).

ANALYSIS OF ALKYL BENZENE AND ALKYL CYCLOHEXANE MIXTURES

DEJAN SKALA, MILAN BASTIĆ and JOVAN A. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 1 April 1982; revised 21 July 1982)

A quantitative analytical procedure was developed for analyzing monoalkylbenzene and monoalkylcyclohexane mixtures by determining the ratios of absorbances at 770 or 708 and 900 cm^{-1} in their i.r. spectra obtained from neat liquid films. Having determined the ratio of absorbances, the composition of the mixture could easily be obtained from the calibration curve which was valid for mixtures with different chain lengths. Separate calibration must however be done for branched — and linear-chain monoalkylbenzene and monoalkylcyclohexane mixtures. Mixtures with dialkyl-components were analysed too and it was found that in their case the quantitative i.r. analysis based on measuring ratios of absorbances could not be used.

Naphthenic oils have physical and chemical properties between paraffinic and aromatic oils. An extraordinarily low pour point and relatively good chemical stability make naphthenic oil a product very much in demand.

The quantity of naphthenic crude oils from which naphthenic oils have been produced is decreasing¹. Hence the great need of looking for either new resources for the production of naphthenic oil or possible substitutes.

Processes have already been developed for the production of electroinsulating oils² and white oils³ based on the hydrogenation of byproducts of dodecylbenzene production, so called light and heavy alkylates^{4,5}. The hydrogenation process has demanded an analytical procedure for the determination of quantities of alkylbenzene and alkylcyclohexane hydrocarbons in their mixtures. This paper describes a method of analysis of monoalkylbenzene (MAB) and monoalkylcyclohexane (MACH) mixtures by i.r. spectroscopy.

EXPERIMENTAL

Two samples of branched monoalkylbenzenes (av. mol. mass 420 and 300) designated as bMAB and one sample of linear monoalkylbenzene designated as lMAB were used for hydrogenation experiments and developing the analytical procedure. Their physico-chemical properties are presented in the Table. The mixture of branched chain monoalkyl- and *para*- and *meta*-dialkylbenzenes has the following characteristics: content of monoalkylbenzene 5 mole. %; av. mol. mass 315; density 863 kg/m^3 (293 K), boiling range 142—158 °C/13.3 Pa (390—413 °C/0.098 MPa).

TABLE. Physico-chemical properties of monoalkylbenzenes

Property	bMAB (420)	bMAB (300)	1MAB (256)
Av. mol. mass	420	300	256
Density, 293 K, kg/m ³	868	862	860
Pour point, °C	< -34	< -	< -70
Flash point, °C	194	150	145
Aniline point, °C	76	60	23
Iron, mg/kg	—	—	1
Sulphur, ppm	19	11	—
Viscosity, 293 K, m ² /s × 10 ⁶	44.0	40.2	10.0
Refractive index, n_D^{20}	1.4836	1.4794	1.4837

a — Products of Exxon, Belgium, b — Product of Shell Chemicals

The batch hydrogenation processes were performed in a laboratory autoclave and BUSS AG (Switzerland) pilot plant with a Raney-Ni catalyst and catalysts containing Group VIII metals. The i.r. spectra were obtained on a Perkin-Elmer instrument M-457. Neat liquids were examined between salt plates.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the i.r. spectra in the range 1800—600 cm⁻¹ of a monoalkylbenzene (bMAB) and a monoalkylcyclohexane (bMACH) with branched alkyl chains. The following bands could easily be recognized⁶.

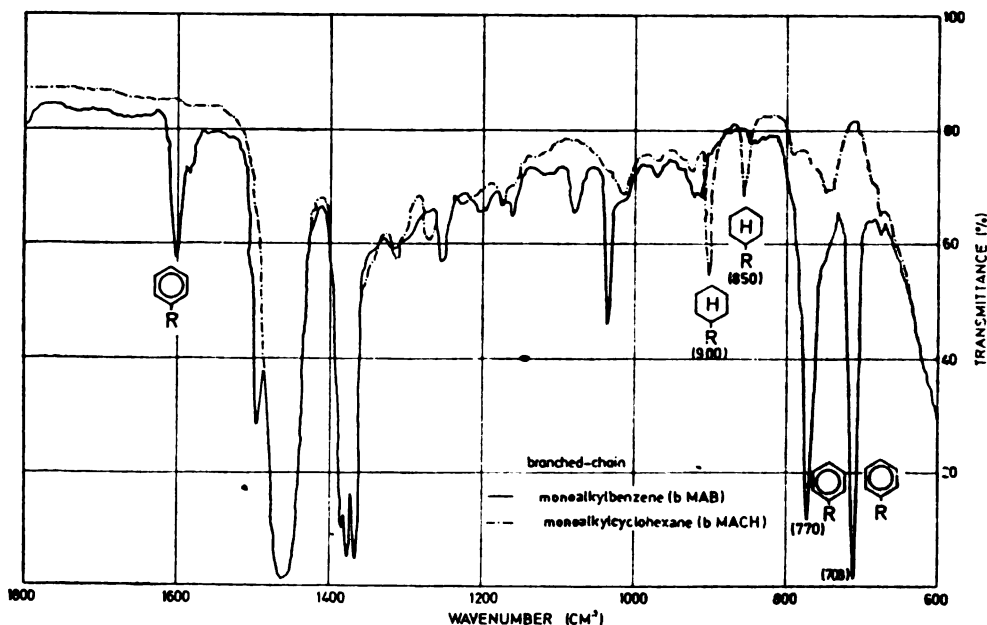


Fig. 1. I.r. spectra of branched-chain monoalkylbenzene and monoalkylcyclohexane.

bMAB: 1600 cm^{-1} — benzene C—C stretching; multiplet centered at 1460 cm^{-1} — asymmetrical bending of methyl C—H and the scissoring band of methylene C—H bonds; triplet centered at 1380 cm^{-1} — symmetrical bending of methyl and gem-dimethyl C—H bonds; 770 and 708 cm^{-1} — out of plane C—H bending vibrations of 5 adjacent hydrogen atoms.

bMACH: Bands centered at 1460 and 1380 cm^{-1} are the same as in bMAB; 900 and 850 cm^{-1} — cyclohexane C—C stretching.

Bands at 770 and 708 cm^{-1} and at 900 and 850 cm^{-1} could be used to determine the quantity of bMAB and bMACH respectively. The band at 708 cm^{-1} is preferred for the determination of a smaller quantity of bMAB, but is too intensive for mixtures containing more than 20% of bMAB in which case the band at 770 cm^{-1} should be used.

The band at 900 cm^{-1} has to be preferred for the determination of all concentrations of bMACH. The absorbance ratios A^{770}/A^{900} and A^{708}/A^{900} could consequently be used to determine the composition of mixtures of MAB and MACH on the basis of the following equations:

$$A_{\text{MAB}} = \epsilon_{\text{MAB}} \cdot C_{\text{MAB}} \cdot d, \quad A_{\text{MACH}} = \epsilon_{\text{MACH}} \cdot C_{\text{MACH}} \cdot d$$

$$\frac{A_{\text{MAB}}}{A_{\text{MACH}}} = \frac{\epsilon_{\text{MAB}} \cdot C_{\text{MAB}} \cdot d}{\epsilon_{\text{MACH}} \cdot C_{\text{MACH}} \cdot d} = k \cdot \frac{x}{1-x}$$

where A_{MAB} and A_{MACH} — absorbances of monoalkylbenzene (MAB) and monoalkylcyclohexane (MACH), ϵ_{MAB} and ϵ_{MACH} — molar absorptivities, C_{MAB} and C_{MACH} — concentrations in moles per liter, d — path length through the sample, x — mole fraction of MAB, $1-x$ — mole fraction of MACH, $100x$ or $100(1-x)$ — mole or mass per cent of MAB or MACH. (Both MAB and its completely hydrogenated derivative MACH have practically the same average molecular masses).

Using the mixtures of known compositions made from a sample of branched-chain monoalkylbenzene (bMAB) and its completely hydrogenated derivative, as a sample of branched-chain monoalkylcyclohexane (bMACH), the plot of the ratio A^{770}/A^{900} vs. the composition has been constructed as shown in Fig. 2.

Figure 3 A shows the i.r. spectrum of a mixture containing 69.00% of bMACH and 31.00 mole % of bMAB and the base-line method for calculation of absorbances. The ratio of absorbances did not depend on the thickness of the sample film.

For an accurate calculation, however, it should be secured that the transmittance of the more intense band is not less than 15%. The calibration curve shown on Fig. 2 could be used for determinations of the compositions of mixtures in which the content of the bMAB is not less than 10%. Otherwise the measurement becomes inaccurate. As it will be shown later, the same calibration curve is valid for bMAB and bMACH mixtures of different av. molecular masses, that is, different branched alkyl chain length.

For the production of monoalkylcyclohexane oils by hydrogenation of monoalkylbenzene oils it is, however, important to determine the composition of mixtures

containing very low quantities of the alkylbenzene component. For that reason a procedure based on i.r. analysis has been developed for the determination of the composition of MACH/MAB mixtures containing 0—20 mole % of MAB.

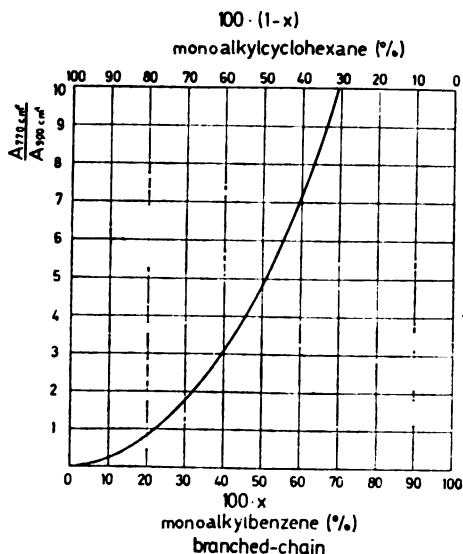


Fig. 2. Calibration curve for the determination of compositions of bMAB/bMACH mixtures.

Mixtures of known composition have been prepared using two samples of branched-chain monoalkylbenzenes with av. molecular masses of 300 (16 C-atoms in the alkyl chain) and 420 (24 C-atoms the alkyl chain) and their 100% hydrogenated

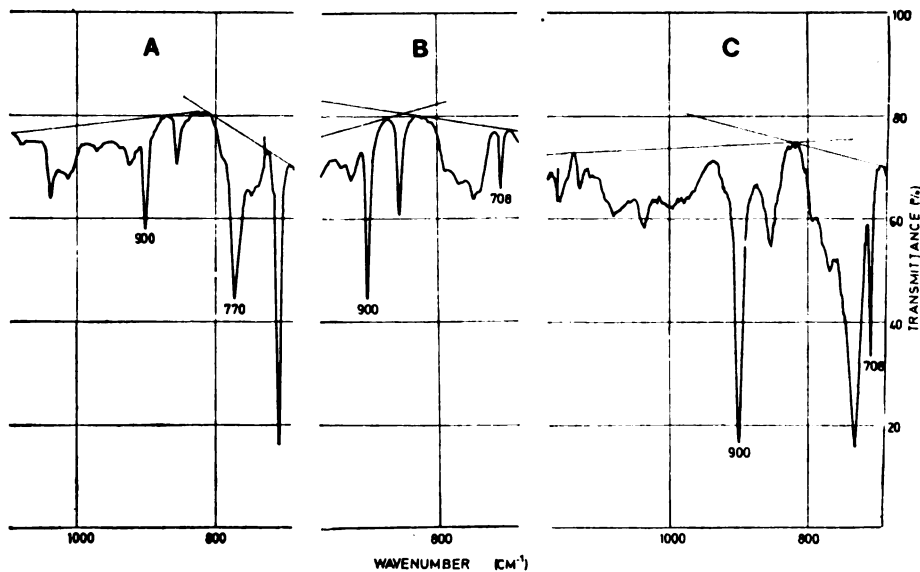


Fig. 3. I.r. spectrum of mixtures containing 69.00 mole % of bMACH (A), 97.90 mole % of bMACH (B) and 97.95 mole % of lMACH (C), and the base line methods for calculation of absorbances.

derivatives as alkylcyclohexane components. Figure 3B shows an i.r. spectrum of a mixture containing 97.90 mole % of bMACH of an av. molecular mass of 300 and the base line method for calculation of absorbances.

For these mixtures (0—20 mole % of MAB) the band at 708 cm^{-1} has to be used for calculation as the band at 770 cm^{-1} is too small and there is in the spectrum of MACH a broad absorption at 770 cm^{-1} (see Figure 1).

The A^{708}/A^{900} ratio showed a linear dependence on the composition if the concentration of MAB was lower than 15 mole %. It could be represented by the following equation:

$$A^{708}/A^{900}=0.149 x \quad (1)$$

where x — mole fraction of MAB with a correlation coefficient $r^2=0.996$.

Equation (1) did not depend on the length of the branched alkyl chain. At higher concentrations of MAB (over 15%) the linear dependence (eq. 1) was no more valid. Equation (1) as well as the diagram on the Figure 2 enabled us to determine the compositions of mixtures of branched-chain monoalkylbenzenes and monoalkylcyclohexanes with different chain lengths by simply measuring the absorbance at 900 and 770 or 708 cm^{-1} on the i.r. spectrum which was obtained by scanning the mixture as a neat liquid film. Branched-chain MAB and MACH are easily recognized by the triplet band at 1370 cm^{-1} (gem-dimethyl groups) and by the lack of a band at about 730 cm^{-1} (CH_2 — chain of four and more C — atoms).

The diagram of Fig. 2 and eq. (1) could not be used in the case of mixtures of linear-chain MAB and MACH which are easily recognized in i.r. spectra showing a singlet band at 1370 cm^{-1} and a band at 730 cm^{-1} which is characteristic of linear methylene chains⁶. The main reason that the same diagram and equation could not be used for branched- and linear-chain components was the influence of branching on the cyclohexane C—C stretching vibration. The ratio of intensity of bands at 900 and 850 cm^{-1} was different for bMACH and lMACH. Because of that, for mixtures of linear-chain MAB and MACH a separate calibration is necessary. A lMAB of an av. molecular mass of 256 and its 100% hydrogenated derivative have been used for this purpose and eq. (2) has to be used for concentrations of lMAB lower than 15 %:

$$A^{708}/A^{900}=0.224 x \quad (2)$$

where x — mole fraction of lMAB with a correlation coefficient $r^2=0.997$.

It was not investigated whether in this case also eq. (2) was valid for different chain lengths. It could, however, be supposed that as in the case of branched-chain compounds the absorbances at 900 and 708 cm^{-1} for equimolar quantities are respectively the same and do not depend on the chain length. Figure 3C shows an i.r. spectrum of a mixture containing 97.95 mole % of lMACH and the base line method for calculation of absorbances.

The calibration mixtures, the i.r. analysis was based on, were made by mixing the starting monoalkylbenzene mixture and its completely hydrogenated derivative. So obtained mixtures were practically identical with mixtures obtained during the hydrogenation process because of the small differences in the rate of

hydrogenation of alkylbenzenes with different lengths of the alkyl chain if it contains more than four C-atoms⁷.

In case that absorbances at 900, 770 and 708 cm^{-1} do not depend on the chain length, as it was shown to be true for branched-chain compounds, even the different hydrogenation rates would not influence the exactness of i.r. analysis.

The usual byproducts of alkylation of benzene are also mixtures which contain dialkylbenzenes. Alkyl-naphthenic oil for various applications could be produced from them by hydrogenation too²⁻⁴. The analysis of mixtures which contain dialkyl-compounds is much more complicated.

Figure 4 shows the i.r. spectrum of a mixture of alkyl-benzenes which contains only 5 mole % of monoalkylbenzenes and of its 100% hydrogenated derivative. The following bands could be recognized:

840 cm^{-1} — out of plane C—H bending vibrations of 1,4-dialkylbenzenes,

718 and 803 cm^{-1} — out of plane C—H bending vibrations of 1,3-dialkylbenzenes,

708 and 770 cm^{-1} — out of plane C—H bending vibration of monoalkylbenzene.

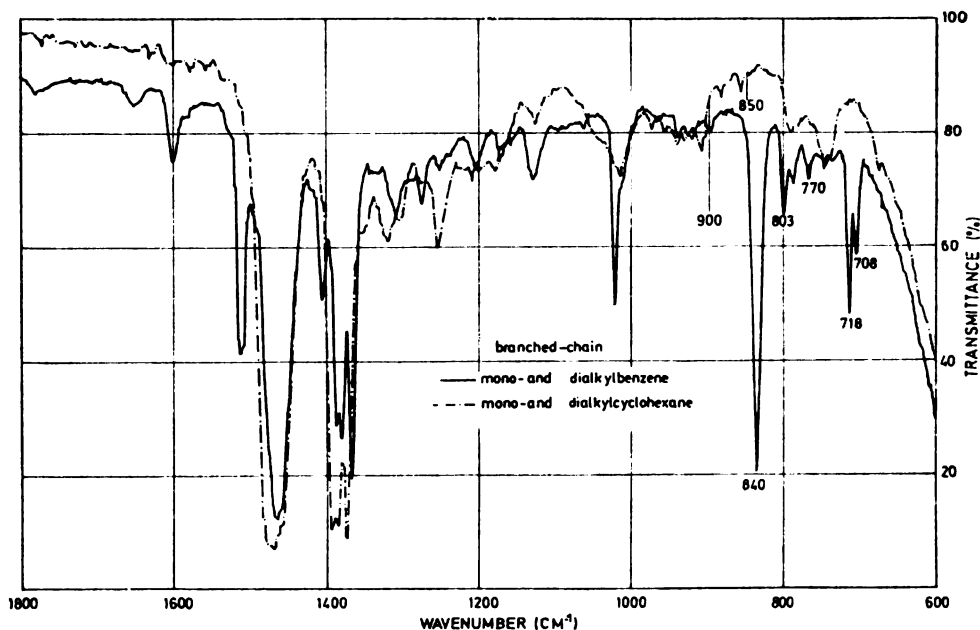


Fig. 4. I.r. spectra of mixtures of branched-chain mono- and dialkylbenzenes and mono- and dialkylcyclohexanes. The content of monosubstituted components amounts 5 mole %.

These bands could be used for the determination of the contents of monoalkyl- and 1,4- and 1,3-dialkylbenzenes. Because of the overlapping of bands at 718 and 708 it is more convenient to use bands at 803 and 770 cm^{-1} for calculations. Also for mixtures with linear-chain compounds an overlapping has to be expected between the intense band at 730 and the band at 718 cm^{-1} . The i.r. spectrum of the

100% hydrogenated mixture (Fig. 4) shows that cyclohexane bands at 900 and 850 cm^{-1} vanished in the case of 1,3- and 1,4-dialkylcyclohexane. The quantity of monoalkylcyclohexane (5 mole %) was too small to show the traces of these medium intensity bands. It has been seen from spectra that there was no band which could be used as a measure of the concentration of dialkylcyclohexane components. Consequently, to analyse such mixtures, the molar absorptivity should be determined for bands at 840, 803 and 708 cm^{-1} and the measuring of alkylbenzene concentration must be done directly in dilute solutions, for instance in isooctane. The direct determination for each alkylbenzene component is also necessary because of the great difference in their hydrogenation rates⁸. The investigation of the analysis of mixtures containing dialkylbenzenes is being continued.

Acknowledgement. — The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

АНАЛИЗА СМЕША АЛКИЛБЕНЗЕНА И АЛКИЛЦИКЛОХЕКСАНА

ДЕЈАН СКАЛА, МИЛАН БАСТИЋ И ЈОВАН А. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-материјалски факултет, Универзитет у Београду, б.бр. 494, 11001 Београд

Развијена је квантитативна аналитичка метода за одређивање садржаја моноалкилбензола и моноалкилциклохексана у њиховим смешама. Метода се заснива на одређивању односа апсорбација на 770 или 708 и 900 cm^{-1} код и.ц. спектра добијених снимањем течног филма смеша. Састав смеша може се лако одредити помоћу калибрационе криве, која важи за смеше састављене од једињења са различитим дужинама алкилних низова. При томе је неопходно извршити одвојене калибрације за смеше са разгранатим и линеарним низовима. Изведене корелације јоказују да ако је садржај моноалкилбензола испод 15% ($x < 0,15$) постоји линеарна зависност између односа апсорбација A^{708}/A^{900} и молског удела алкилбензола у смеси, и то: у случају разгранатог алкилног низа $A^{708}/A^{900} = 0,149 x$; у случају линеарног алкилног низа $A^{708}/A^{900} = 0,224 x$. Смеше са диалкил-једињењима су такође испитиване али је при томе утврђено да не може да се искористи изложена метода праћења односа карактеристичних апсорбација.

(Примљено 1. априла 1982; ревидирано 21. јула 1982)

REFERENCES

1. C. Gandillon, *Elektrotechnik Elektronik Antriebstechnik*, Schweizer Maschinenmarkt, *Goldach* 28, 40 (1981)
2. J. Jovanović, M. Orlović, M. Bastić, *Yugoslav Federal Patent Agency*, Application 2078/80
3. *Ibid*, Application 2079/80
4. *Ibid*, Application 768/80
5. D. Skala, J. Jovanović, I. Stojanović, 7th *Int. Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation*, Prague 1981
6. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, „*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1974
7. G. C. Bond, „*Catalysis by Metals*”, Academic Press, London and New York 1962, p. 323
8. P. H. Emmett, „*Catalysis*”, Vol. V, Reinhold Publ. Corp., New York 1957 p. 195.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF SOME VIBRATIONAL FREQUENCIES IN LIQUID ACETONITRILE

ŽIVOJIN V. KNEŽEVIĆ, JOVAN D. PUPEZIN, NADA R. MILJEVIĆ
and GÁBOR JANCsó*

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia,
and *Central Research Institute for Physics, P.O. Box 49, H-1525 Budapest, Hungary*

(Received 23 July 1982)

The effect of temperature on the infrared absorption frequencies of ν_{CH} , ν_{SCH} , ν_{SCN} and ν_{CD} of liquid CH_3CN and CD_3CN , respectively, has been investigated in the temperature range from -40 to $+60$ °C. Increasing the temperature led an increase (0.01 — 0.02 $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$) in the frequency of the infrared absorption maxima. The experimental results are discussed in terms of intermolecular interactions acting between the molecules in the liquid phase.

It is generally known that vibrational frequencies change on going from gas to liquid due to the intermolecular interactions between the molecules in the liquid phase. On the other hand, the experimentally observed gas-liquid i. r. frequency shifts include a contribution which can be attributed to the dielectric properties of the liquid medium surrounding the absorbing molecule („dielectric effect“)^{1,2}. The temperature dependence of the characteristic properties of the frequency spectrum in the condensed phase (absorption maximum, half-width and intensity of bands) can be interpreted in terms of the temperature variation of intermolecular interactions and/or of the dielectric effect³. However, analysis of the available information shows that the changes observed in the vibrational spectra of polar substances are difficult to interpret qualitatively let alone quantitatively. In order to study the effect of temperature on the local intermolecular field and on the i. r. absorption frequency of polar liquids a precise experimental determination of the shifts is needed. This seems to be not an easy task if one considers the magnitude of these shifts (several hundredths of cm^{-1} per K).

Acetonitrile is an important organic solvent with a large dipole moment (3.94 D^4) and its liquid phase short-range structure can be described by the presence of clusters consisting of five molecules with antiparallel orientation of the neighbouring molecules⁵⁻⁷. Interpretation of the temperature dependence of the experimentally determined vapour pressure differences between CH_3CN and CD_3CN ^{8,9} within the framework of the statistical theory of isotope effects in condensed systems strongly suggested that the CH stretching vibrational frequencies (ν_{CH} , ν_{SCH}) of acetonitrile shift to the blue with increasing temperature⁹. Although the agreement between the frequency shifts thus obtained and the available spectroscopically observed i. r.¹⁰ and Raman^{11,12} temperature dependences can be considered satisfactory, the lack of precision of most of the spectroscopic data does

not allow a more detailed discussion of the influence of the different factors on the temperature dependence of i. r. absorption spectra. In the present paper the results of the determination of the temperature dependences of $\nu_{1\text{CH}}$, $\nu_{2\text{CN}}$ and $\nu_{5\text{CH}}$ vibrational frequencies of CH_3CN and $\nu_{1\text{CD}}$ of CD_3CN in the liquid phase by infrared spectroscopy will be reported and discussed in terms of the intermolecular forces present in the liquid.

EXPERIMENTAL

Commercial grade acetonitrile (Merck) was distilled over P_2O_5 and dried over a 3A molecular sieve. The deuterated acetonitrile (Merck for NMR spectroscopy) was specified as having a deuterium content of 99 at % was used without further purification.

The infrared measurements were taken with a Perkin-Elmer 580 double beam spectrometer. The temperature of the variable temperature unit was kept constant with a precision of within $\pm 0.5^\circ\text{C}$ by means of a proportional heater and by cooling with dry ice or liquid nitrogen. The 0.1 mm thick liquid cell had two silver chloride windows and its temperature was monitored by a copper-constantan thermocouple which was placed into a hole drilled in one of the windows. The spectra were recorded with a resolution of 1 cm^{-1} .

The study was carried out in the temperature range from -40 to $+60^\circ\text{C}$ and the recording of the peaks was repeated in general three times at a given temperature which was read at the peak maximum in each case.

RESULTS

The observed i. r. absorption maxima of the ν_1 , ν_5 CH stretching and ν_2 CN stretching fundamentals in liquid CH_3CN and of the ν_1 CD stretching frequency in CD_3CN as a function of temperature are shown and are compared with the available literature data in Figures 1 and 2. It can be seen that in all cases the

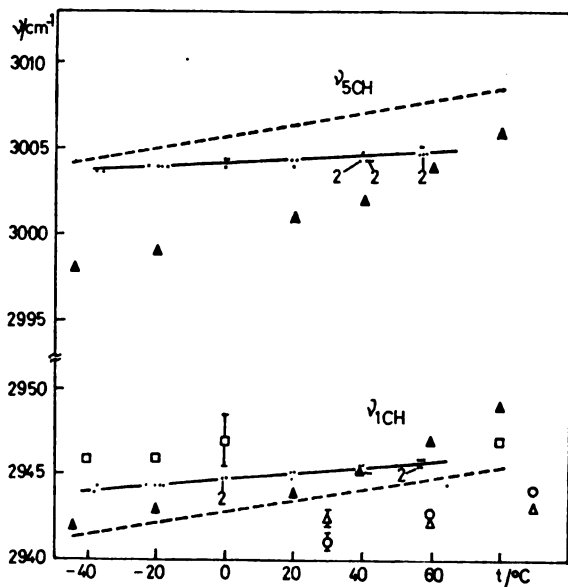


Fig. 1. Temperature dependence of CH stretching frequencies (ν_1 , ν_5) in liquid acetonitrile. $\square$: ref. 11; Δ : ref. 10; $\circ$: ref. 12; —: ref. 9; —: present work; —: least squares fit to the present data (see Table I). The number 2 in the figure indicate that 2 data points fall on the same place.

vibrational frequencies increase linearly with temperature, the constants of the equation $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)} = \nu_0 + bT\text{ (}^\circ\text{C)}$ obtained by least squares technique are listed

in Table I. The temperature dependences of $\nu_{1\text{CH}}$, $\nu_{5\text{CH}}$ and $\nu_{2\text{CN}}$ vibrational frequencies observed by Gadzhiev¹⁰ are significantly steeper than those of the present investigation. The precision of the Raman investigation on the $\nu_{1\text{CH}}$ and

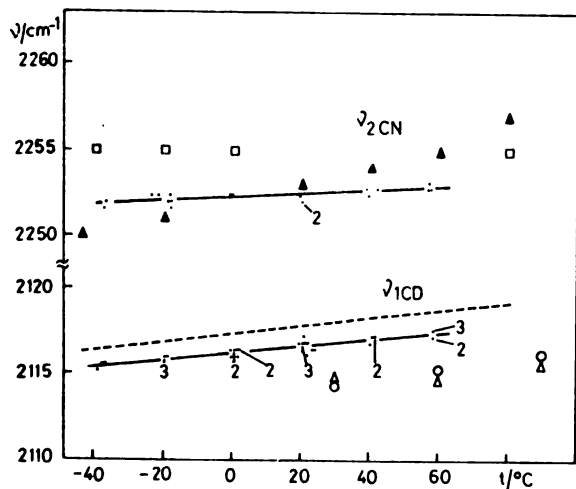


Fig. 2. Temperature dependence of CD (ν_1) and CN (ν_2) stretching frequencies in liquid CD_3CN and CH_3CN respectively. $\square$: ref. 11; $\triangle$: ref. 10; Δ , $\circ$: ref. 12; — — — ref. 9; $\cdots$: present work; — least squares fit to the present data (see Table I). The numbers in the figure indicates that 2 or 3 data points fall on the same place.

$\nu_{5\text{CH}}$ frequencies by Baranov and Setskarev¹¹ do not allow the establishing of a definite temperature dependence whereas the data of Jonas¹² for $\nu_{1\text{CH}}$ and $\nu_{1\text{CD}}$ are in good agreement with the present ones. The effect of temperature on the

TABLE I. Parameters of the equation $\nu(\text{cm}^{-1}) = \nu_0 + b t (^\circ\text{C})$ and their standard deviations

Vibration	ν_0	σ_{ν_0}	$b (\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1})$	σ_b	Number of observed data
ν_1 sym. C—H stretch	2944.76	0.04	0.0167	0.0012	24
ν_2 sym. C=N stretch	2252.27	0.06	0.0097	0.0020	20
ν_5 deg. C—H stretch	3004.12	0.05	0.0119	0.0013	25
ν_1 sym. C—D stretch	2116.29	0.04	0.0196	0.0013	35

CH stretching vibrations concluded from the model calculation on the vapour pressure differences between CH_3CN and CD_3CN ⁹ is in satisfactory agreement with the i. r. data in the case of $\nu_{1\text{CD}}$; while in the case of $\nu_{1\text{CH}}$ and $\nu_{5\text{CH}}$ vibrations the spectroscopic investigation seems to give a less steep frequency-temperature relationship.

DISCUSSION

The vibrational frequencies of the molecules in the liquid phase are different from those in the gaseous phase owing to the effect of intermolecular forces on the properties of condensed phase molecules (see e.g. ref. 3). Buckingham¹³ and others^{14,15} have discussed the theory of the effect of intermolecular forces on

normal mode vibrational frequencies. The shifts on condensation observed by i. r. spectroscopy also include a term corresponding to the „dielectric correction“ which is associated with the difference in the dielectric field of the light wave acting on the molecule in a condensed medium and the average field in that medium^{1,2}. In the case of intense i. r. absorptions the dielectric correction may be quite sizeable; e.g. for the asymmetric stretch in CS₂ it has been estimated as being 14 cm⁻¹ out of the observed 27 cm⁻¹ shift^{1,16,17}.

In liquid acetonitrile the methyl group is influenced by two effects: one axial (in the direction of symmetry axis) and one perpendicular. The former can be observed via the symmetric modes, the latter via perpendicular modes¹⁸. The short-range structure of the liquid can be described by a bundle of five molecules in which a central molecule is surrounded by four antiparallel neighbouring molecules⁷. The difference in the axial and perpendicular interactions arising from the differences in the immediate surroundings in the two directions explains qualitatively why the vapour-liquid shift in the symmetric $\nu_{1\text{CH}}$ stretching frequency (10.5 cm⁻¹)¹⁹ is much larger than in the perpendicular type $\nu_{5\text{CH}}$ stretching frequency (3 cm⁻¹)¹⁹. Although the i. r. absorption intensities of these fundamentals are rather weak, however, since the observed band intensity of the $\nu_{5\text{CH}}$ fundamental is about six times as large as that of the $\nu_{1\text{CH}}$ fundamental¹⁹ the relative contribution of the dielectric correction can be expected to be more significant for the $\nu_{5\text{CH}}$ than for the $\nu_{1\text{CH}}$ vibration.

The agreement between the temperature dependences of the $\nu_{1\text{CD}}$ vibration of CD₃CN molecule obtained by different methods (vapour pressure isotope effect measurement⁹, Raman investigation¹² and the present i. r. measurement) is excellent which shows that the dielectric correction does not change with temperature. It is interesting to note that the temperature dependences of $\nu_{1\text{CH}}$ and $\nu_{1\text{CD}}$ fundamentals are the same within the 3 σ limits (see Table I), thus the approximation $\Delta\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{H}} = \Delta\nu_{\text{D}}/\nu_{\text{D}}$, where $\Delta\nu = \nu_{\text{vapour}} - \nu_{\text{liquid}}$, does not appear to be valid through the entire temperature range. In the statistical mechanical model calculation carried out to explain the vapour pressure differences between CH₃CN and CD₃CN⁹, it was assumed that the temperature dependence of both $\nu_{1\text{CH}}$ and $\nu_{5\text{CH}}$ frequencies can adequately be taken into account by the introduction of a temperature dependent CH stretching force constant as was done in the case of benzene²⁰. However, the significant difference in the b values of $\nu_{1\text{CH}}$ and $\nu_{5\text{CH}}$ (see Table I) suggests that the temperature dependence of the force constant describing the interaction of two CH stretchings must be also taken into account.

Gadziev¹⁰ attempted to explain the observed shift in the $\nu_{2\text{CN}}$ frequency under the influence of intermolecular forces by taking into consideration the interaction between the CN bonds on which the dipole moment is thought to be concentrated. Although this very simple model gave the right magnitude of the vapour-liquid shift it has been argued by Michel and Lippert¹⁸ that the charges of the dipoles are located not on the nitrile group but at the ends of the molecules. Since the intensity of the $\nu_{2\text{CN}}$ stretching frequency is more sensitive to perpendicular fields — which polarize the π electrons of the nitrile group in perpendicular directions — and in addition that the axial fields increase while perpendicular fields decrease this¹⁸, the observed decrease in the intensity with increasing temperature [$I(-40^\circ\text{C})/I(+80^\circ\text{C}) \approx 1.6$]²¹ point to a more drastic change in the perpendicular interactions. The rather small variation of the $\nu_{2\text{CN}}$ vibrational frequency with temperature arising from the change in axial interactions also lends support to this hypothesis.

The dipole interactions between the acetonitrile molecules decrease with increasing temperature — due to the change in the mutual orientation of the molecules on the one hand and to the increase in the distance between the molecules on the other — which brings about an increase in the frequencies of the CH stretching fundamentals when the temperature is increased. The repulsive interaction between the acetonitrile molecules ought to play also an important role^{22,23}, but the assessment of its relative contribution to the temperature dependences of the different vibrational frequencies must await until more information becomes available on the change of cluster dimensions brought about by the volume expansion of the liquid phase with increasing temperature.

ИЗВОД

ТЕМПЕРАТУРСКА ЗАВИСНОСТ НЕКИХ ВИБРАЦИОНИХ ФРЕКВЕНЦИЈА
У ТЕЧНОМ АЦЕТОНИТРИЛУ

ЖИВОЈИН В. КНЕЖЕВИЋ¹, ЈОВАН Д. ПУПЕЗИН¹
НАДА Р. МИЉЕВИЋ¹ и GÁBOR JANCsó

¹Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б.бр. 522, 11001 Београд и

²Централни институт за истраживања у физици, б.бр. 49, Н-1525 Будимпешта

Испитан је утицај температуре на инфрацрвене апсорпционе фреквенције ν_{CH} , ν_{CN} , ν_{CD} течног CH_3CN , одн. CD_3CN у опсегу температуре од -40 до $+60^\circ$. Повећање температуре доводи до повећања ($0,01 - 0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) фреквенција инфрацрвених апсорпционих максимума. Експериментални резултати су дискутовани у светлости интеракција које делују између молекула у течnoj фази.

(Примљено 23. јула 1982)

REFERENCES

1. S. Kh. Akopyan, O.P. Girin, N. G. Bakhsiev, *Opt. Spektroskopiya* **36**, 185 (1974)
2. A. A. Clifford, B. Crawford, *J. Phys. Chem.* **70**, 1536 (1966)
3. N. G. Bakhshiev, „*Spectroscopy of Intermolecular Interactions*“, (in Russian), Nauka, Leningrad 1972
4. E. Knözinger, D. Leutloff, R. Wittenbeck, *J. Mol. Struct.* **60**, 115 (1980)
5. A. Kratochwill, J. U. Weidner, H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **77**, 408 (1973)
6. H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeider, *Mol. Phys.* **32**, 759 (1976)
7. H. W. Zimmermann in „*Organic Liquids*“, (Eds. A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos), John Wiley, Chichester, 1978, p. 1
8. N. R. Miljević, V. R. Dokić, J. D. Puzezin, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 87 (1981)
9. Gy. Jákli, T. Koritsánszky, G. Jancsó, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 773 (1981); *Proc. 4th Int. Conf. on Stable Isotopes*, (Eds. H. L. Schmidt, H. Förster, K. Heinzinger), Elsevier, Amsterdam 1982, p. 15
10. A. Z. Gadzhiev, *Opt. Spektroskopiya* **23**, 722 (1967)

11. G. I. Baranov, A. V. Setskarev, *Vopr. Mol. Spektrosk.* **1974**, 89
12. J. Jonas (personal communication)
13. A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A248**, 169 (1958); *Ibid.* **A255**, 32 (1960); *Trans. Faraday Soc.* **56**, 753 (1960)
14. A. Földes, C. Sándorfy, *J. Mol. Spectrosc.* **20**, 262 (1966); G. Durocher, C. Sándorfy, *Ibid.* **22**, 347 (1967)
15. N. G. Bakhshiev, O. P. Girin, *Opt. Spektroskopiya* **41**, 125 (1976) and references therein
16. G. Jancsó, W. A. Van Hook, *Chem. Phys. Letters* **48**, 481 (1977); G. Jancsó, W. A. Hook, *Can. J. Chem.* **55**, 3371 (1977)
17. J. Jacob, J. P. Benaich, *J. Chim. Phys.* **64**, 1282 (1967)
18. H. Michel, E. Lippert in ref. 7, p. 293
19. M. Kakimoto, T. Fujiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 3021 (1972)
20. G. Jancsó, W. A. Van Hook, *J. Chem. Phys.* **68**, 3191 (1978)
21. V. B. Borisova, S. Kh. Akopyan, A. M. Shevyakov, N. G. Bakhshiev, *Opt. Spektroskopiya* **42**, 399 (1977)
22. J. Schroeder, V. H. Schiemann, P. T. Sharko, J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **66**, 3115 (1977)
23. J. Yarwood, R. Ackroyd, K. E. Arnold, G. Döge, R. Arndt, *Chem. Phys. Letters* **77**, 239 (1981).

TRANSITION METAL CATALYSTS FOR CARBON AIR-ELECTRODES IN NEUTRAL CHLORIDE ELECTROLYTES

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ, ZORAN V. LEDINSKI, STRAHINJA K. ZEČEVIĆ
and MILORAD Ž. ATANACKOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade
and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 25 August 1982)

Porous carbon air-electrodes activated by CoPC, FeTPHP, PdPC, PtPC and metal-free PC (PC — phthalocyanine, TPHP — tetraphenylporphyrin) were studied in 2M NaCl electrolytes. The activity of heat-treated carbon activated by CoPC was compared to carbon activated by in situ formed metal oxides, or to the separately prepared and mechanically mixed-in catalyst. All the results show that the main catalytic activity of the catalyst used originates from the central metal atom used, while the chelate or oxide structures serve predominantly to keep the metal in the stable form at the carbon surface. Metal-free phthalocyanine does not show any catalytic activity for oxygen reduction. Cyclic voltammometry on pyrolytic graphite electrodes with adsorbed metal-free and Co phthalocyanines confirms the conclusion given above.

Transition metal chelates of various kinds have been studied extensively as oxygen reduction catalysts in porous carbon electrodes after Jasinski¹ demonstrated the catalytic activity of Co phthalocyanine on a carbon support in alkaline solutions. Phthalocyanines, porphyrins and other chelates of Fe, Co and other transition metals have been studied in alkaline and acid solutions either in porous carbon electrodes²⁻¹⁰ or by the ring or ring-disc technique^{8, 11-19} to evaluate the rate constants and oxygen reduction mechanism. Some of the chelates (e.g. Fe-phthalocyanine) appeared to be unstable as the catalyst particularly in sulphuric acid. Bagotzky *et al.*⁶ showed recently that a considerable increase in the catalytic stability can be achieved by heat treatment at 800—900° in an inert atmosphere. We have shown⁹ that Co and Fe phthalocyanines (PC) and tetraphenyl-porphyrins (TPHP) also catalyse oxygen reduction at the porous carbon electrode in neutral chloride (2M NaCl) solution in a similar way as in the alkaline one. This has been confirmed by Kaisheva *et al.*¹⁰ recently. In fact, the slow diffusion out of the porous structure of OH⁻ ions generated by the electrochemical reaction makes the pH inside the pores higher than 14, *i.e.* the electrolyte in which the catalyst operates is a very alkaline chloride solution. We have shown also, that Co and FePC and Co and FeTPHP introduced by impregnation of the ready-made porous carbon electrode with the catalyst solution in conc. H₂SO₄ or chloroform as solvents, show catalytic effects of 100—120 mV at 100 mA/cm². In the experiments presented here an attempt was made to correlate the catalytic effects of the central metal ion and the surrounding structure in real operating conditions inside the porous carbon air-electrode.

EXPERIMENTAL

The porous carbon air-electrodes used in these experiments were made in our laboratory using Yugoslav made active carbon (Miloje Zakić Factory, Kruševac, Type G-52) and our own manufacturing technique. Basically, the electrodes were of the two layer type; the solution side was made of the partially hydrophobized (20% Teflon emulsion) catalytically activated active carbon 60–71 μm fraction and a hydrophobic porous polyethylene layer made of the 100–120 μm fraction on the gas side. More details on the electrode manufacturing can be found elsewhere^{20,21}. However, the manufacturing technology has not been optimized yet and the electrochemical characteristics of these electrodes as presented here are not the best possible. It has been used merely as a standard procedure in order to be able to compare the activities of the catalysts added.

The catalysts were introduced into the pores of active carbon prior to the final electrode pressing by impregnation of carbon powder with an adequate amount of chelate dissolved in pyridine (for PC) or chloroform (for TPHP), or with an aqueous solution of the corresponding metal sulphates, followed by vacuum drying to remove the solvent. Some amounts of carbon impregnated with CoPC, or with metal sulphates (Co, or a mixture of Co, Ni and W) were heated at 950° either in N_2 or air. For comparison some of the electrodes were made of non-catalysed active carbon with and without heat treatment at 950° in N_2 or air. In one experiment separately prepared Co_3O_4 powder was mixed with active carbon as the catalyst. Other chemicals used were the same as in ref. 9.

The polarizations for curves presented here were measured as steady state values at constant currents in 2M NaCl solutions at room temperature. All the potentials are expressed versus saturated calomel electrode as the reference electrode.

RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained in the first set of experiments are shown in Fig. 1a. As seen, the catalytic effects are practically the same for CoPC, FeTPHP or mechanically added Co_3O_4 . As shown before⁹, the larger amount of chelate catalyst, over 1 mg/cm² (ca. 1%), when added by impregnation does not improve the electrode performance. Also, there is no real difference between the curves for CoPC and FeTPHP. Hence, curves in Fig. 1a suggest two conclusions: (i) there is no

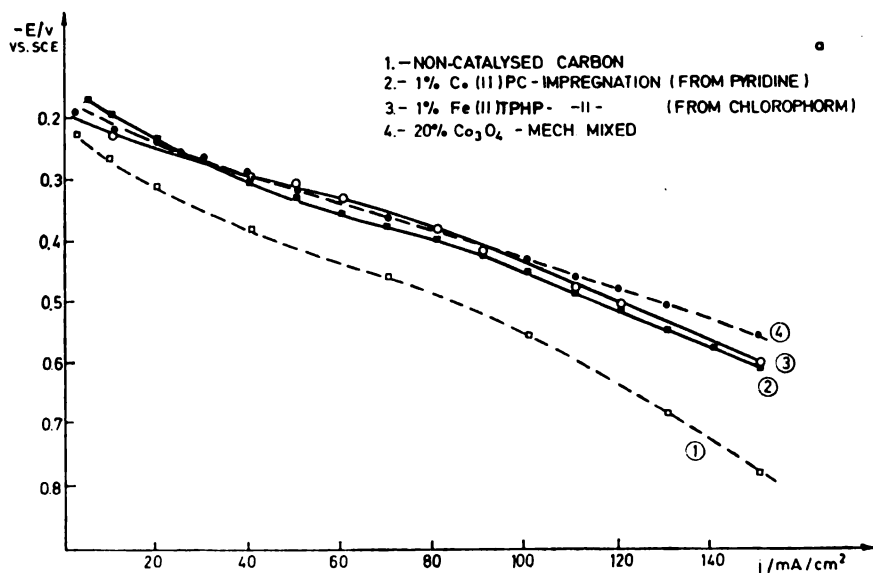


Fig. 1a

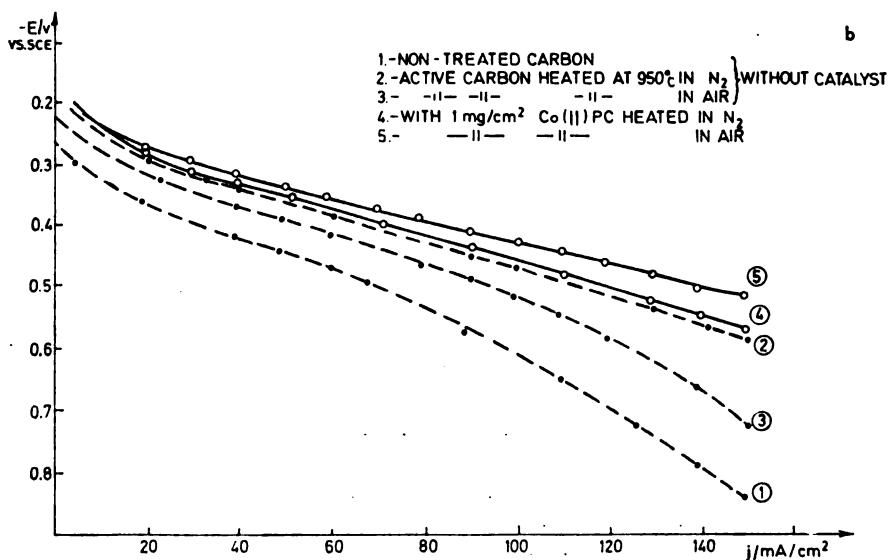


Fig. 1b

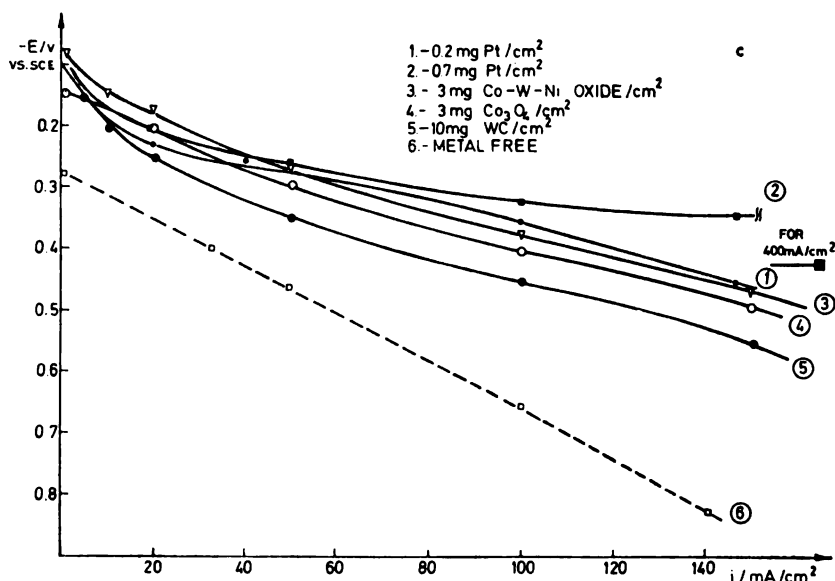


Fig. 1c

Figures 1. a, b and c. Steady state cathodic polarization curves for carbon air-electrodes in 2M NaCl.

significant difference in the activities of metal chelates having PC or TPHP ligand structures and (ii) the activities are approximately the same independently whether Co is in chelate or oxide form.

In the second set of experiments the effects of the heat treatment of carbon activated by CoPC were examined, following the results of Bagotzky *et al.*⁶. Since heat treatment might affect the structure and area of the real surface of active carbon (which is of importance for the performance of the gas diffusion electrode) separate tests with electrodes made of catalytically non-activated carbon heated in N₂ or air were carried out. As expected, the heat treatment of pure carbon improves somewhat the electrode performance (Fig. 1b curves 2 and 3). As shown elsewhere²⁰ this is due to an increase of the active carbon real surface area by slow oxidation of carbon, and the improvement of gas transport through the more developed submicroporous system, while more severe oxidation (in air) leads to an opposite effect. Heating of active carbon activated with CoPC in N₂ at 950° (curve 4) seems to have a very small effect compared to non-activated carbon heated in the same way (curve 2). However, heating in air is more effective (curve 5) showing a decrease of polarization for ca. 100 mV at 100 mA/cm², compared to non-catalysed carbon (curve 3). This is approximately the same catalytic effect as shown in Fig. 1a for non-heated CoPC, FeTPHP and mechanically added Co₃O₄.

The effect of the central atom of the phthalocyanine complex was tested (besides the previously⁹ compared FePC and CoPC, showing approximately the same activities) with PdPC and PtPC, also. At 100 mA/cm² the porous carbon electrode catalysed with 1 mg Pt/PC/cm² had lower polarization for ca 80 mV, as those with 1 mg PdPC/cm² compared to the electrodes catalysed with the same amount of CoPC.

The polarization curves presented in Fig. 1c could be separated into two groups. Curves 1 and 2 represent electrodes made of carbon activated with metallic Pt (obtained by the reduction of PtCl₂ with hydrazine) with 0.2 and 0.7 mg/cm². The first figure corresponds approximately to the amount of metal of 1 mg PtPC/cm². The larger amount is used to show the performance of these electrodes when activated in the usual way, often cited in literature. The second group is represented by curves 3, 4 and 5. Curve 5 is for the electrode to which 10 mg/cm² of the separately prepared tungsten carbide was mixed in. Tungsten carbide was studied extensively as the hydrogen electrode catalyst, with some experimental indications of its destruction at more positive potential than ca. 0.3 V *vs.* the reversible hydrogen electrode. X-ray analyses suggest²² the formation of structures similar to tungsten bronzes²³. The activity of WC for oxygen reduction, not reported in literature yet, is probably related to the destructive action of oxygen to the WC surface and the formation of a surface layer of catalytically active tungsten bronze. The activities of these electrodes were stable in one day experiments, while long term stability tests were not carried out yet.

Curves 3 and 4 are obtained for electrodes made of carbon impregnated with a CoSO₄ solution or a mixture of Co, W and Ni sulphates and activated by heating in air at 950°. Curve 4 is approximately the same as curve 4 in Fig. 1a or curve 5 in Fig. 1b (only a 25 mV difference, which should be considered as being within the limits of reproducibility) while the mixture of oxides (curve 3) gives a slightly more active electrode. Comparison of the electrodes with mechanically mixed-in Co₃O₄, (Fig. 1a), Co₃O₄ formed *in situ* by oxidation of CoSO₄ (Fig. 1c and with CoPC heated in air (Fig. 1b) show that these activations are practically the same, *i.e.* they depend on the activity of the Co ion in the oxide lattice. The same activities obtained for CoPC activated electrodes also suggest that it is Co in the chelate which has nearly the same activity as in the oxide form, while the role of ligands in the chelate complex is of secondary importance.

Finally, curve 6 in Fig 1c represents the polarization curve for the electrode made of active carbon impregnated with 1 mg/cm^2 of the metal-free phthalocyanine. As shown, the electrode performance is somewhat lower than for non-catalysed carbon (cf. Fig. 1a). Hence, it could be concluded that the phthalocyanine structure without the central metal atom has no catalytic activity for oxygen reduction at porous carbon air-electrodes.

In order to verify this conclusion a separate set of cyclic voltammetry experiments was carried out with the electrodes made of pyrolytic graphite activated with metal-free or Co phthalocyanine from their solutions in conc. H_2SO_4 . The electrodes were made of the highly oriented pyrolytic graphite by cleaving a thin foil (about 1 cm^2 of the exposed basal plane area) from a larger piece. All the edges were isolated with Simplex first, (acrylic resin). Since we had some information that metal-free PC has the catalytic activity, especially after high temperature treatment, some electrodes (pure PG, activated with metal-free, and with Co phthalocyanine) are heated for 15 min. in a N_2 stream at 800° .

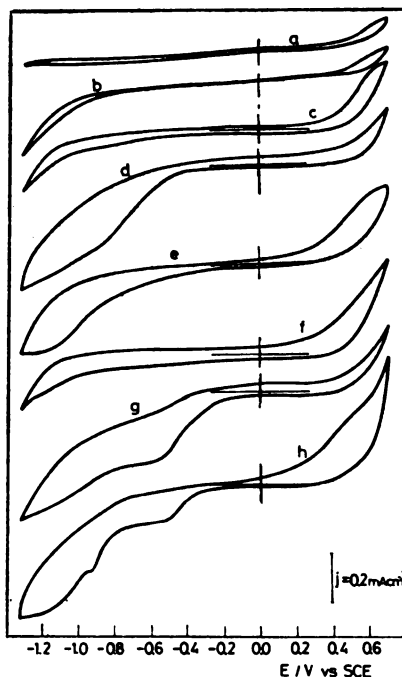


Figure 2. First cyclic voltammograms for pyrolytic graphite (PG) (basal plane) electrode in 1M NaOH between $+0.7$ and -1.3 V , starting from 0.7 into cathodic direction. Sweep rate 500 mV/s . a) pure PG in N_2 ; b) pure PG in O_2 ; c) metal-free PC adsorbed on PG in N_2 ; d) the same in O_2 ; e) the same after heating at 800° in O_2 ; f) CoPC adsorbed on PG in N_2 ; g) the same in O_2 ; h) the same after heating at 800° in O_2 .

The voltammograms shown in Fig. 2 show the results of these experiments. Voltammogram *c* is for pure PG in 1M NaOH saturated with N_2 ; *b* is the same electrode but when N_2 was replaced with O_2 ; *c* is for the same electrode activated with metal-free PC in a solution saturated with N_2 , and *d* for the same electrode in O_2 saturated electrolyte; *e* is the same as *d*, but the electrode was heated at 800° . Voltammograms *f*, *g* and *h* are for CoPC activated PG electrode in N_2 and O_2 , the third one after heating at 800° in O_2 saturated electrolyte.

The catalytic activity of certain electrodes can be measured by the increase of the cathodic current, compared to the currents obtained in O₂ free electrolyte. At -0.4 V, which is the working potential of carbon air-electrodes, one can observe no increase of current at electrodes treated with metal-free PC, while O₂ reduction is obvious at CoPC activated electrodes, in both cases heat treated (h) and non heated (g), somewhat more expressed in the latter case. Hence, these experiments confirm the conclusion obtained in the experiments with porous carbon air-electrodes. It should be noticed however, that metal-free PC (voltammograms *g* and *e*) have some activity at potentials more negative than -0.6 V, but it is of practically no importance for porous carbon air-electrodes.

It can be concluded, finally, that the main catalytic activity for oxygen reduction in an activated porous carbon electrode in alkaline chloride solution is due to the presence of the transition metals (e.g. Fe, Co, etc.) themselves, while the form in which they are present, providing that it is stable (e.g. phthalocyanine, porphyrin, oxide, etc.), is of small importance. Also, metal-free phthalocyanine has no catalytic activity for oxygen reduction at a porous carbon electrode.

Acknowledgements. The authors wish to express their thanks to Dr B. Nikolić for helpful discussions and to the Research Fund of SR Serbia for financial support.

ИЗВОД

КАТАЛИЗАТОРИ ОД МЕТАЛА ПРЕЛАЗНЕ ГРУПЕ ЗА УГЉЕНУ ВАЗДУШНУ ЕЛЕКТРОДУ У НЕУТРАЛНИМ ХЛОРИДНИМ ЕЛЕКТРОЛИТИМА

ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ, ЗОРАН В. ЛЕДИНСКИ, СТРАХИЊА К. ЗЕЧЕВИЋ
и МИЛОРАД Ж. АТАНАЦКОВИЋ

Технолошко-металушки факултет и Институт за електрохемију ИХТМ, Београдски универзитет, њ.бр. 494, 11001 Београд

Испитиване су порозне угљене ваздушне електроде активиране са CoPC, FeTPHP, PdPC, PtPC и безметалним PC (PC — фталоцијанин, TPHP — тетрафенилпорфирин) у 2M NaCl као електролиту. Упоређена је активност термички третираног активног угља активираног са CoPC, угља активираног са *in situ* формираним оксидом метала и угља са механички примешаним катализатором у праху. Сви резултати указују да је основни носилац каталитичке активности централни атом метала у комплексу, док хелатна одн. кисеоничка структура у оксиду служи углавном да одржи метал у стабилном облику на површину угља. Фталоцијанин без металног јона не показује практично никакву каталитичку активност за редукцију кисеоника. Циклична волтаметрија на електроди од пиро-литичког графита са адсорбованим CoPC и PC без металног јона потврђују изнете закључке.

(Примљено 25. августа 1982)

REFERENCES

1. R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 526 (1965)
2. K. A. Radyushkina, R. H. Burshtein, B. D. Berezin, M. R. Tarasevich, S. D. Levina, *Elektrokhimiya* **9**, (1973)
3. H. Jahnke, M. Schouborn, *SERAI, Troisième Journée Int. d'Etude des Piles a Combustible*, Presses Acad. Européennes, Brussels 1969, p. 60.
4. M. Musilova, J. Mrha, J. Jindra, *J. Appl. Electrochem.* **3**, 213 (1973)
5. F. Beck, *Ber. Bunsenges, Physik. Chem.* **77**, 353 (1973)
6. V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina, S. I. Andrusyova, *J. Power Sources* **2**, 233 (1977/78)
7. H. Meier, V. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, W. Albrecht, G. Zeitler, *J. Phys. Chem.* **81**, 712 (1977)
8. R. J. Brodd, V. Z. Leger, R. F. Sarr, A. Kozava, NBS Special Publ. 455, „*Electrocatalysis on Non-Metallic Surfaces*”, Issued Nov. 1976, p. 253
9. D. M. Dražić, T. Grozdanić, „Carbon air-electrodes for neutral electrolyte, activated with transition metal chelates” 3rd Intern. Symp. „*Elektrochemische Stromquellen*”, 25—28 Apr. 1978 Dresden; *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 605 (1981)
10. A. Kaisheva, *Elektrokhimiya* **15**, 1539 (1979)
11. H. Bechret, W. Clauberg, G. Sandstede, *J. Electroanal. Chem.* **74**, 393 (1976)
12. A. J. Appleby, J. Fleisch, M. Savy, *J. Catal.* **44**, 281 (1976)
13. A. Behret, W. Clauberg, G. Sandstede, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **113**, 97 (1979)
14. V. E. Kazarinov, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, V. N. Andreev, *J. Electroanal. Chem.* **100**, 225 (1979)
15. B. Ž. Nikolić, R. R. Adžić, E. Yeager, *Ibid.* **103**, 281 (1979)
16. J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, F. C. Anson, *Ibid.* **101**, 117 (1979)
17. H. Tachikawa, L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4379 (1978)
18. J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1506 (1980)
19. H. Behret, H. Binder, G. Sandstede, G. G. Scherer, *J. Electroanal. Chem.* **117**, 29 (1981)
20. D. M. Dražić, R. R. Adžić, *Electrochim. Acta* **14**, 405 (1969)
21. D. M. Dražić, L. Ž. Vorkapić, R. R. Adžić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **38**, 375 (1973)
22. W. Schneider, private communication
23. D. B. Šepa, A. Damjanović, J. O' M. Bockris, *Electrochim. Acta* **12**, 746 (1967).

ELIMINATION OF THE CONCENTRATION OVERPOTENTIAL BY SQUARE-WAVE ALTERNATING CURRENT IN ESTABLISHING THE TAFEL RELATIONSHIP

KONSTANTIN I. POPOV, MILORAD D. MAKSIMOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade

VJEKOSLAV M. NAKIĆ and MIROSLAV D. SPASOJEVIĆ

Institute of Electrochemistry, ICTM, P.O. Box 814, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 12 June 1982; revised 23 September 1982)

A new method is given for a simultaneous determination of the anodic and the cathodic Tafel plots with a complete elimination of the concentration overpotential in the latter case. This method is based on the fact that the surface concentration of the electrochemically active species is determined by the mean current, provided the current has a variable direction and intensity. A value of the mean square-wave alternating current is equal to zero. Consequently, in the frequency region where a variation of the surface concentration and the effect of the double-layer capacity are negligible, the potential response of a system represents the surface overpotential. The results are in a good agreement with those obtained by the single-pulse galvanostatic technique.

One of the major problems in determining the cathodic Tafel plots is the occurrence of the concentration overpotential¹. It has been recently shown² that this can be overcome by a pulsating current. After establishing the steady state conditions, the surface concentration of depositing ions remains constant at certain frequencies during both the pulse and pause periods. The potential difference between the working and the reference (unpolarized) electrode in the pause is equal to the Nernst concentration potential or the concentration overpotential itself. The total overpotential during the pulse, consisting of the activation and the concentration components, can be reduced to the activation overpotential simply by their subtraction. The concentration overpotential during the pause is calculated from the Nernst equation. Thus, the cathodic Tafel line for the copper deposition from acid electrolytes extends through the whole two decades of the current densities.

The purpose of this work was to extend the idea to both the cathodic and anodic Tafel plots with a complete elimination of the concentration overpotential by the square-wave alternating current.

STATEMENT OF THE PROBLEM

It is known³ that the amplitude of the concentration change of depositing ions at the electrode surface decreases with the increase in the frequency of the

sine-wave alternating current. It can be shown that at sufficiently high frequencies this change becomes negligible. The same effect one can expect for the square-wave alternating current shown in Fig. 1. Similarly to the reversing current⁴, the square-wave alternating current can be described by the equations

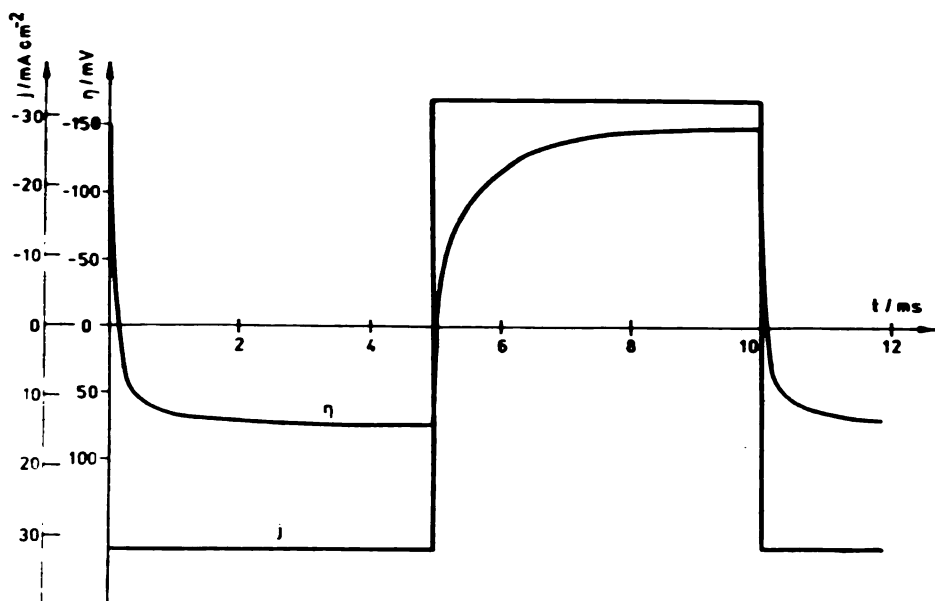


Fig. 1. The shape of the square-wave alternating current and typical overpotential-time response.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$C(0, x) = C_0$$

$$C(t, \delta) = C_0$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{j(t)}{zFD}$$

where

$$j(t) = \begin{cases} j_A & \text{for } mT < t \leq \left(m + \frac{1}{2}\right)T \\ -j_A & \text{for } \left(m + \frac{1}{2}\right)T < t \leq (m+1)T. \end{cases} \quad (1)$$

For $j(t)$ given by eq. 1 the solutions of the problem is obtained in the form:

1) The surface concentration at the end of the cathodic pulses, C_c , under steady state conditions:

$$C_c = C_0 - \frac{8j_A C_0}{\pi^2 j_L} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1 - \exp(-\lambda_k T/2)}{1 + \exp(-\lambda_k T/2)} \quad (2)$$

and

2) The surface concentration at the end of the anodic pulses, C_a , under steady state conditions:

$$C_a = C_0 + \frac{8j_A C_0}{\pi^2 j_L} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \cdot \frac{1 - \exp(-\lambda_k T/2)}{1 + \exp(-\lambda_k T/2)} \quad (3)$$

where,

$$\lambda = (2k+1)^2 \pi^2 D/4\delta^2 \quad (4)$$

for $T \rightarrow 0$ eqs (2) and (3) become $\lim_{T \rightarrow 0} C_c = C_0$ and $\lim_{T \rightarrow 0} C_a = C_0$.

This means that at sufficiently high frequencies of the square-wave alternating current the surface concentration of the reacting ions becomes equal to that in the bulk of the electrolyte. These frequencies should not be too high because of the possible influence of the double-layer capacity. Practically, both the conditions are fulfilled for the 10—100 Hz frequency region when large values of the amplitude current densities can be used⁵⁻⁷. According to this, at these frequencies the concentration overpotential should not appear, which permits us to use the Butler-Folmer equation

$$j_A = j_0 \exp(\eta/A) - \exp(-\eta/B).$$

At higher overvoltages it transforms to the Tafel equations

$$\eta_c = 2.3 A \log(j_A/j_0)$$

$$\eta_a = 2.3 B \log(j_A/j_0)$$

for the cathodic and the anodic pulses, respectively.

EXPERIMENTAL

The same system was used as in our recent work² in order to compare our results to those of Mattsson and Bockris⁸ obtained by the galvanostatic single pulses. Experiments were carried out at 30°. The electrolyte was 0.075 mol/dm³ CuSO₄ in 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ prepared from reagent-grade chemicals and triply distilled water. Purified nitrogen was bubbled through the cell before measurements. The working electrode was a platinum wire previously plated with copper by a high frequency pulsating potential⁹ from the same solution. The counter-electrode and the reference electrode were made of electrolytic copper. Standard electronic circuitry included a Stoneheart potentiostat-galvanostat, a PAR universal programmer and a Nicolet oscilloscope. The frequency of 100 Hz of the square-wave alternating current was used in all experiments with the pause-to-pulse ratio of 1.

RESULTS AND DISCUSSION

A typical response of the overpotential to the square-wave alternating current is shown in Fig. 1. Overpotentials from these oscillographs corrected for the ohmic drop are plotted in Fig. 2. The Tafel lines obtained by this method are similar to those of Mattsson and Bockris⁸ obtained in the galvanostatic single pulses regime as well as to our previous results² obtained in the pulsating current regime.

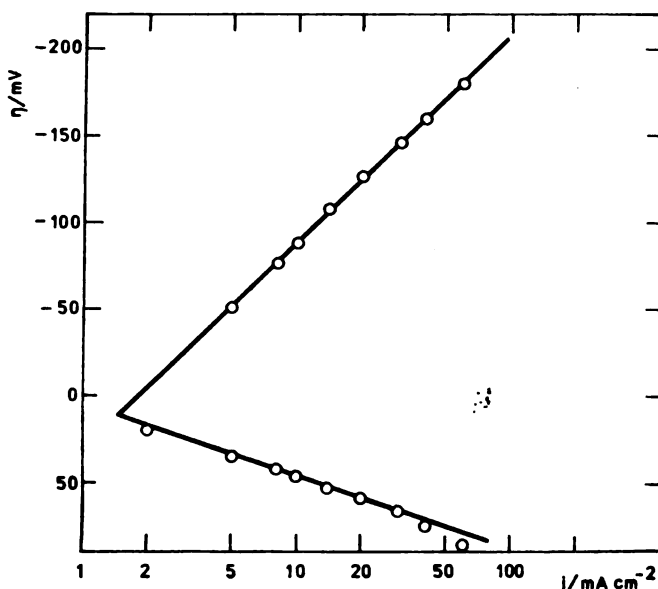


Fig. 2. The cathodic and the anodic Tafel lines for the Cu/Cu²⁺ system from 0.075 mol/dm³ CuSO₄ in 0.5 mol/dm³ H₂SO₄.

In conclusion one can say that the method developed here is an easy way of plotting the anodic and the cathodic Tafel lines, especially the latter ones, where the problems concerning the concentration overpotential can be simply avoided.

NOMENCLATURE

- 2.3A — slope of the cathodic Tafel line,
- 2.3B — slope of the anodic Tafel line,
- C_a — steady state surface concentration at the end of the anodic pulses,
- C_c — steady state surface concentration at the end of the cathodic pulses,
- C_0 — bulk concentration,
- D — diffusion coefficient,
- F — Faraday constant,
- j — current density,
- j_A — amplitude current density,
- j_L — limiting current density,
- j_0 — exchange current density,

- k — integer,
 m — integer,
 t — time
 T — period,
 z — number of electrons,
 δ — thickness of the diffusion layer,
 η — overpotential,
 η_a — anodic overpotential,
 η_c — cathodic overpotential,
 λ_x — defined by eq. (4).

Acknowledgement. We are indebted to Dr R. Adžić for helpful discussion during the preparation of this work.

ИЗВОД

ЕЛИМИНАЦИЈА КОНЦЕНТРАЦИОНЕ ПРЕНАПЕТОСТИ ПРИ ОДРЕЂИВАЊУ ТАФЕЛОВИХ ПРАВИХ ПРАВОУГАОНОМ НАИЗМЕНИЧНОМ СТРУЈОМ

КОНСТАНТИН И. ПОПОВ, МИОДРАГ Д. МАКСИМОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет, у.бр. 494, 11001 Београд

ВЈЕКОСЛАВ М. НАКИЋ и МИРОСЛАВ Д. СПАСОЈЕВИЋ

Институт за електрохемију ИХТМ, у.бр. 815, 11001 Београд

Дат је нови метод за истовремено снимање анодних и катодних Тафелових зависности уз потпуну елиминацију концентрационе пренапетости при катодној поларизацији. Предложен метод се заснива на чињеници да средња струја одређује површинску концентрацију електрохемијски активне јонске врсте при раду са струјама променљивог смера и интензитета. Средња вредност струје у случају правоугаоне наизменичне струје једнака је нули. Према томе, у области учестаности где се могу занемарити и осцилације површинске концентрације и ефекат капацитета двојног слоја напонски одзив система представља чисту активациону пренапетост. Коришћена је правоугаона наизменична струја (учестаност 100 Hz) за случај таложења и растварања бакра у електролиту са сумпорном киселином. Добијени резултати су у доброј сагласности са резултатима добијеним техником појединачних галваностатских пулсева.

(Примљено 12. јуна 1982; ревидирано 23. септембра 1982)

REFERENCES

1. B. B. Damaskin, „*Printsipy sovremennykh metodov izucheniya elektrokhimicheskikh reaktsii*“, Izd. MGU, Moscow 1965
2. K. I. Popov, M. D. Maksimović, V. M. Nakić, M. D. Spasojević, *Surf. Technol.* **15**, 161 (1982)
3. K. J. Vetter, „*Elektrokhimicheskaya Kinetika*“, Izd. Khimiya, Moscow 1967
4. K. I. Popov, M. D. Maksimović, M. S. Simić, *Surf. Technol.* **16**, 209 (1982)
5. N. Ibl, *Ibid.* **10**, 81 (1980)
6. J. Cl. Puipe, N. Ibl, *J. Appl. Electrochem.* **10**, 775 (1980)
7. M. D. Maksimović, Z. S. Dimitrijević, *Surf. Technol.* **17**, 3 (1982)
8. B. E. Mattsson, J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1586 (1959)
9. K. I. Popov, D. N. Keča, S. I. Vidojković, B. J. Lazarević, V. B. Milojković, *J. Appl. Electrochem.* **6**, 365 (1976).

ИЗБОР ОПТИМАЛНЕ СИРОВИНСКЕ ОСНОВЕ ЗА ПРОИЗВОДЊУ КОМПЛЕКСНИХ МИНЕРАЛНИХ ЂУБРИВА МЕТОДОМ ЛИНЕАРНОГ ПРОГРАМИРАЊА

МИРЈАНА ЂУРИЋ, МИОДРАГ НОВАКОВИЋ и АРПАД ШЕЛ*

*Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, 21000 Нови Сад и
Новосадска фабрика ђубрива, 21000 Нови Сад

(Примљено 10. маја 1982)

Рад обрађује стандардну технологију производње комплексних минералних ђубрива, а на бази ње развија одговарајући математички модел. Оптимизација производње ђубрива постиже се применом линеарног програмирања. Формиран је оригиналан рачунарски програм, при чему се разлике у технологијама појединих фабрика могу превазићи укључивањем додатних ограничења. Програм омогућава налажење дневних измена у нормативима, за дате варијације квалитета сировина и њихових цена. Применом програма омогућава остваривање уштеда и у складу с тим, пораст зараде и у случајевима када је пословање планирано с губицима.

Циљ истраживања је формирање математичког модела, а на бази њега рачунарског програма, за аутоматско утврђивање норматива за производњу комплексних минералних ђубрива, у складу са ограничењима наметнутим од стране тржишта, технолошког поступка и из других извора, а са задатком да се минимизују сировински трошкови. Коришћење програма ће омогућити утврђивање програма производње који доноси највећи доходак, те, дакле, оптимизовати асортиман финалних производа, у условима који владају на тржишту минералних ђубрива код нас.

Метод одабран за реализацију постављеног циља је линеарно програмирање, на основу којег ће бити развијен оригиналан алгоритам и рачунарски програм.

Тестирање модела и програма, на примеру једне од наших већих фабрика ђубрива, треба да пружи верификацију истраживања и омогући његову примену у пракси, што је крајњи и најзначајнији задатак овог рада.

АНАЛИЗА РЕЛЕВАНТНИХ ТЕХНОЛОШКИХ И ДРУГИХ ПАРАМЕТАРА ЗА ФОРМИРАЊЕ МАТЕМАТИЧКОГ МОДЕЛА

Једна од значајних карактеристика методе линеарног програмирања је потреба за утврђивањем критеријума који се оптимизује (функције циља), пре почетка решавања проблема.

За производњу минералних ђубрива типично је високо учешће цене сировине у укупним трошковима производње, без обзира на примењени технолошки поступак. И поред значајног пораста цене енергије у последњих неколико година, цена сировина најчешће премашује 90% свих трошкова. Због тога, свака минимална уштеда у набавци сировина и одређивање за алтернативна јефтинија решења, када је то могуће, значајно утиче на цену готовог производа и доходак у целини.

На основу истакнутих чињеница, за функцију циља одабран је сировински трошак, док се остали (амортизациони, енергетски и др.) у виду фиксног износа додају, те на тај начин узимају у обзир при формирању производне цене.

Расположиве сировине и подаци о њима

Сировине, материје које у себи садрже азот, фосфор или калијум у облику у којем је њихово коришћење од стране биља а могуће директно, или у облику из којег се до сада развијеним технолошким поступцима могу превести у употребљиво стање, најчешће коришћене у производњи комплексних минералних ђубрива су:

Сировине носиоци азоџа:

- N-раствор, који представља NH_4NO_3 растворен у NH_4OH ,
- Амонијумнитрат, NH_4NO_3 ,
- Амонијак, NH_3 ,
- Амонијумнитрат на калцијумкарбонату, NH_4NO_3 на CaCO_3 ,
- Карбамид, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
- Амонијумсулфат, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

Сировине носиоци фосфора:

- Суперфосфат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4 ,
- Трисуперфосфат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
- Трисуперфосфат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
- Фосфорна киселина (P_2O_5), H_3PO_4 ,

Сировине носиоци калијума:

- Калијумхлорид, KCl ,
- Калијумсулфат, K_2SO_4 ,
- Леуцит,

Сировине носиоци азоџа и фосфора:

- Моноамонијумфосфат, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
- Диамонијумфосфат, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Поред ових извора хранљивих елемената, у употреби је *баласи* (H_2SO_4 , микроелементи, песак и сл.), као додатни састојак или средство за превођење сировине у облике са високом употребном вредношћу.

Релевантни параметри потребни за потпуно дефинисање хемијског састава свих употребљених сировина, као и њиховог учешћа у укупним трошковима производње саопштавају се меморији рачунара у облику података о садржају влаге, концентрацији хранљиве материје (N , P_2O_5 и K_2O) и набавној цени. Изглед таблице са подацима дат је у одељку „Математички модел и његово решавање“.

*Капацијетни посмјерјења и
технолошка ограничења (стехиометријска и емпиријска)*

У овом раду предмет оптимизације је технологија једне од већих фабрика ђубрива у САП Војводини, мада се она не разликује много од технологија у осталим фабрикама. Такође, треба нагласити да је развијен модел општег карактера, јер га је могуће проширити додатним ограничењима и прилагодити свакој производњи.

Основне операције и процеси који се у одабраној технологији могу издвојити су:

- Припрема и довоз чврстих и течних сировина,
- Аутоматско дозирање (у неутрализатор и гранулятор),
- Физичко-хемијски процеси у неутрализатору,
- Физичко-хемијски процеси и гранулација у гранулятору,
- Сушење гранула,
- Хлађење осушеног производа,
- Просејавање и
- Дозревање готовог производа.

У даљем тексту подробније ће бити анализирани само они процеси који захтевају уношење адекватних математички формулисаних ограничења у модел.

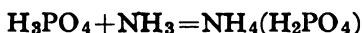
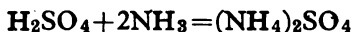
Припрема сировина састоји се, заправо, у млевењу, уколико оне већ нису у погодном стању, а, затим, транспорту помоћу трака, елеватора или пумпи до прихватних резервоара (бункера) за дневну потрошњу. Ова чињеница је разлог за увођење првог технолошког ограничења. Наиме, о ограниченом броју прихватних простора за смештај чврстих, киселих течних и базних течних сировина неопходно је водити рачуна при формирању норматива.

Ограничење у погледу агрегатног стања употребљених сировина има општи облик:

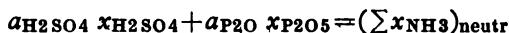
$$n_c \leq N_c, \quad n_k \leq N_k, \quad n_b \leq N_b$$

Како је ово ограничење немогуће уградити директно у математички модел, оно ће бити обухваћено специфичним интервенцијама унутар алгорита и нумеричке процедуре.

После аутоматског дозирања теку физичко-хемијски процеси у неутрализатору. Хемијски обухватају неутрализацију присутних киселина чистим амонијаком или амонијаком из N-раствора и могу се описати једначинама:



Из њих непосредно произилазе стехиометријски коефицијенти, тако да се реакције у неутрализатору могу збирно изразити у облику:



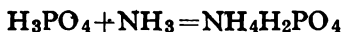
Физички процеси обухватају промену агрегатног стања супстанци услед кристализације. Због касније гранулације потребно је да материјал поседује својство пластичности, које је знатно повећано присуством течне фазе, али да не загушује цеви на путу до гранулатора.

Тако се формира још једно технолошко (искуствено) ограничење, које утврђује међусобни однос киселина:

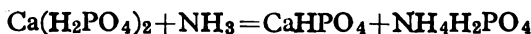
$$x\text{P}_2\text{O}_5 / x\text{H}_2\text{SO}_4 \leq M$$

Започети физичко-хемијски процеси у гранулатору се завршавају. Пре свега, додаје се амонијак, који повећава пластичност материјала и амонизује суперфосфат и трисуперфосфат. Амонизација је резултат потребе да се неутралише слободна фосфорна киселина¹, чиме се смањује садржај течне фазе, а уводи још један хранљиви елемент.

Слободна фосфорна киселина из киселог суперфосфата врло брзо реагује са амонијаком стварајући моноамонијумфосфат:



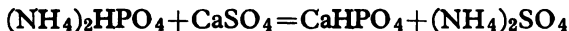
Неутрализацију монокалцијумфосфата потребно је посматрати без и са калцијумсулфатом:



При већем степену амонизације P_2O_5 се преводи у мање растворне облике, те је потребно обазриво одмерити однос соли и амонијака.

Амонизација $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ у присуству CaSO_4 има облик:





И у овом случају потребно је пажљиво одабрати однос амонијака и соли. За егзактно решавање овог проблема неопходно би било истражити механизме наведених реакција. У противном, морају се усвојити искуствени односи, који се у модел уграђују у виду ограничења:

$$(a_{\text{SP}})_d x_{\text{SP}} + (a_{\text{TSP}})_d x_{\text{TSP}} \leq (\sum x_{\text{NH}_3})_{\text{gran}} \quad (1)$$

$$(a_{\text{SP}})_g x_{\text{SP}} + (a_{\text{TSP}})_g x_{\text{TSP}} - (\sum x_{\text{NH}_3})_{\text{gran}} \quad (2)$$

Једначина (1) формулише доњу, а (2) горњу границу амонизације.

Остале операције: сушење, клађење гранула, просејавање и дозревање не захтевају посебно математичко исказивање, осим што је дозвољена влажност готовог производа од 2% узета у обзир при формулисању једначине масеног биланса.

Захтеви тржишта (пошрошача)

Југословенско тржиште није снабдевано довољном количином вештачких ђубрива и никаква ограничења у погледу пласмана не постоје. С друге стране, како су потребе пољопривредне производње за различитим врстама ђубрива велике и непотпуно задовољене, не постоји (права) могућност за оптимизацију асортимана производа. Спектар готових производа утврђује се у договору са пољопривредним произвођачима, тако да се њиховим потребама излази у сусрет, па и тада када то фабрикама уместо зараде доноси губитке. Због тога друштво настоји да компензује разлику, те се с правом може рећи да на тржишту минералних ђубрива не владају стварни тржишни односи.

Како су за развој биљака од непосредног значаја: азот, фосфор и калијум, то се у сваком комплексном ђубриву морају наћи у одређеном односу, израженом у процентима: N, P₂O₅ и K₂O. Тако постоје производи: 15:15:15, 15:15:10, 8:24:16, 17:13:10 и др.

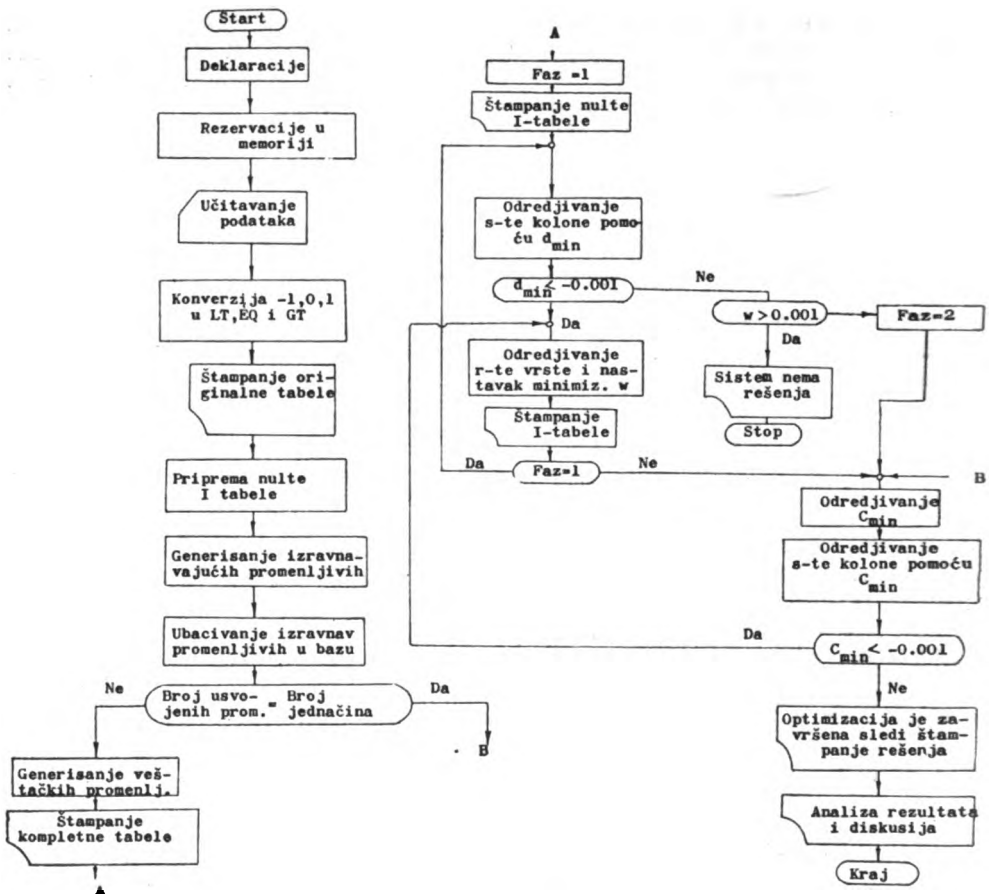
Овај податак, такође треба саопштити рачунару, који ће га уградити у одговарајућа ограничења и дати норматив за сваки производ.

РАЗВОЈ LP ПРОГРАМА

Алгоритам предложен за решавање постављеног проблема, као и рачунарски програм, засновани су на ревидираној Simplex процедури, при чему је низ проблема решен на оригиналан начин, у складу са специфичностима производње ђубрива²⁻⁴.

У врло општим цртама, алгоритам (на сл. 1) биће у даљем тексту објашњен. На самом почетку резервишу се места у меморији за низ вектора и две матрице, од којих је неке потребно трајно сачувати (матрицу коефицијената

оригиналног система једначина, векторе коефицијената у функцији циља и критеријуму w и сл.), а остали варирају са сваком итерационим кораком.



Слика 1 Figure

Општи алгоритам оптимизације производње минералних ђубрива методом LP

General algorithm for the optimization of fertilizer production by using LP

Након тога учитавају се подаци, а затим штампа оригинална табела коефицијената у неједначинама и једначинама ограничења и низ коефицијената у функцији циља.

Нулта инверзна матрица припрема се убацивањем јединица у дијагоналу и нула у почетни вектор π -Simplex множитеља.

Следећи значајан корак у алгоритму је генерисање изравнавајућих променљивих и њихово уношење у прво базно решење. Тестом се утврђује да ли почетни базис чине само изравнавајуће или је неопходно увести и променљиве које су вештачке. У зависности од тога процедура се рачва у два

смера. Један води ка претходном свођењу збира вештачких променљивих на нули, а други директно ка оптимизацији функције циља.

У првом случају почетни базис се допуњава вештачким променљивим. Штапање комплетне табеле, заједно са уведеним променљивим величинама, омогућава проверу исправности поступка, након чега започиње прва фаза оптимизације (свођење критеријума w на нулу).

S -та колона, релевантна за даљу процедуру, одабира се на бази најнегативније вредности коефицијената у функцији w ($d_{\min}$), а затим се одређује r -ти ред, на основу најмањег количника b/a .

Минимизација функције w наставља се у следећем итерационом кораку и овај поступак понавља све до постизања $w=0$. У том тренутку улази се у другу фазу – фазу оптимизације функције циља и програм овде спаја са граном директне оптимизације. Избор s -те колоне сада се врши помоћу минималног коефицијента ($C_{\min}$) у функцији циља, а затим бира r -ти ред и програм оријентише искључиво на понављање ових корака, до постизања коначног решења, након чега се приступа анализи резултата и дискусији добијеног решења.

МАТЕМАТИЧКИ МОДЕЛ И ЊЕГОВО РЕШАВАЊЕ

На основу напред изнетих ограничења (сировинских, технолошких, тржишних и других) могао би се формулисати математички модел производње комплексних минералних ђубрива, састављен од неколико група једначина и неједначина, са минимизацијом сировинских трошкова као функцијом циља:

а) Једначина масеног биланса

$$\sum_{j=1}^n x_j = 0,98$$

б) Једначине биланса хранљивих супстанци

$$\sum_{j=1}^n n_j x_j = N; \quad \sum_{j=1}^n p_j x_j = P; \quad \sum_{j=1}^n k_j x_j = K$$

в) Киселински однос (при неутрализацији)

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} / x_{\text{P}_2\text{O}_5} \leq M$$

г) Биланс амонијака (при неутрализацији и амонизацији)

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} x_{\text{H}_2\text{SO}_4} + a_{\text{P}_2\text{O}_5} x_{\text{P}_2\text{O}_5} + (a_{\text{SP}})_d x_{\text{SP}} + (a_{\text{TSP}})_d x_{\text{TSP}} \leq x_{\text{NH}_3} + n \quad x_{\text{NR}}$$

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} x_{\text{H}_2\text{SO}_4} + a_{\text{P}_2\text{O}_5} x_{\text{P}_2\text{O}_5} + (a_{\text{SP}})_g x_{\text{SP}} + (a_{\text{TSP}})_g x_{\text{TSP}} \geq x_{\text{NH}_3} + n \quad x_{\text{NR}}$$

е) Ограничење употребљених количина

$$x_{KB} \leq (x_{doz})_{KB} \quad (3)$$

$$x_{AS} \leq (x_{doz})_{AS} \quad (4)$$

$$\sum_{j=1}^n C_j x_j = \min.$$

Потребно је напоменути да су последња два ограничења (3) и (4) укључена у модел накнадно и нису последица технолошких захтева. Наиме, у току провере програма на примерима запажено је уграђивање у норматив већих количина карбамида и амонијумсулфата, због њихове ниске цене. Како је, међутим, ђубриво са много карбамида хигроскопно, а високо учешће амонијумсулфата значајно повећава количину чврсте фазе, у нормативу неопходне су интервенције (3) и (4).

Коначно, у прилагођавању модела реалној производњи, учињени су последњи напори у циљу искључивања употребе већег броја сировина једног агрегатног стања од броја смештајних простора за те супстанце. Овај проблем решен је на следећи начин. Након учитавања података о агрегатном стању свих расположивих сировина налази се (нулто) оптимално решење. Уколико оно садржи више од дозвољеног броја сировина истог агрегатног стања од броја смештајних простора, врши се елиминација из базе оне сировине, у истом стању, чији је допринос укупној цени производа најмањи, подизањем цене на врло велику вредност. Ова интервенција понавља се до свођења броја на задату - дозвољену вредност, када се Simplex процедура понавља са измењеним ценама „сувишних“ супстанци, чиме се постиже жељено сужавање решења.

Верификација постављеног модела извршена је на примеру четири врсте комплексних ђубрива, која заузимају значајно место у производним програмима већине фабрика⁶: 15:15:15, 8:24:16, 10:15:20 и 17:13:10.

Квалитет употребљених сировина презентиран је у табlici I, а оптимална решења добијена на бази модела изложена су у табlici II.

АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА И ЗАКЉУЧАК

Нема сумње да су четири норматива (таблица II) добијена решавањем модела, исправна и да их је могуће реализовати. Права оцена њихове вредности добиће се након обрачунавања дохотка који се може добити по свакој тони реализованог производа.

Добит за поједини производ одређује се као разлика производне и (фабричке) продајне цене. У производну цену, поред сировинских, убрајају се и остали трошкови (енергија, радна снага, амортизација опреме и сл.), који се додају у фиксном износу (од 1941,368 d/t):

$$A = z_s + z_0 = z_s + 1941,368 \text{ d/t}.$$

ТАБЛИЦА I TABLE

Подаци за оптимизацију производње NPK ђубрива методом LP
Data for NPK production optimization by linear programming

Подаци о сировинама, Raw material properties						Технолошка ограничења, Production constraints			
Сировина Raw material	Влага Humid.	Састав, Composition, %		Цена Cost d/t	Ограничење Constraint	Доња граница Lower limit	Израз Expression	Горња граница Upper limit	
		NH ₃	N P(P ₂ O ₅) K(K ₂ O)						
1. N-Раствор	27	20	40	6,20000	1. Амортизација SP	0,02	$\sum x_{NH3}/x_{SP} \leq$	0,05	
2. NH ₄ NO ₃	—	—	—	—	2. Амортизација TSP	0,05	$\sum x_{NH3}/x_{TSP} \leq$	0,09	
3. NH ₃	—	100	82	10,31722	3. Неутрализација P ₂ O ₅		$\sum x_{NH3}/x_{P2O5} =$	0,239	
4. KAN	—	—	—	—	4. Неутрализација H ₂ SO ₄		$\sum x_{NH3}/x_{H2SO4} =$	0,347	
5. AS	—	—	20	3,55979	5. Однос киселина		$x_{H2SO4}/x_{P2O5} \leq$	4	
6. Карбамид	—	—	—	—	6. Дозвољена кол. карбамида		$x_{KB} \leq$	0,05	
7. SP	10	—	—	—	7. Дозвољена кол. AS		$x_{AS} \leq$	0,2	
8. TSP	10	—	18	3,38945	8. Дозвољен број:				
9. P ₂ O ₅	—	—	45	9,31799	— Чврстих			3	
10. MAP	—	—	100	23,81700	— Течних кис.			2	
11. DAP	—	—	—	—	— Течних баз.			2	
12. KCl	—	—	—	—					
13. K ₂ SO ₄	—	—	—	—					
14. H ₂ SO ₄	—	—	—	2,30700					
15. Баласт	—	—	—	—					

ТАБЛИЦА II TABLE

Оптимални нормативи
Optimal normatives

Норматив за производ Normative for product 15:15:15		Норматив за производ Normative for product 8:24:16		Норматив за производ Normative for product 10:15:20		Норматив за производ Normative for product 17:13:10	
Сировина Raw material	Количина Mass kg	Сировина Raw material	Количина Mass kg	Сировина Raw material	Количина Mass kg	Сировина Raw material	Количина Mass kg
1. N-Раствор	0,31120	1. N-Раствор	0,15322	1. N-Раствор	0,20747	1. N-Раствор	0,35270
2. SP	0,03035	2. NH ₃	0,00750	2. SP	0,15798	2. SP	0,12384
3. TSP	0,22080	3. SP	0,12103	3. TSP	0,20719	3. TSP	0,12624
4. P ₂ O ₅	0,03353	4. TSP	0,43158	4. P ₂ O ₅	0,01481	4. KCl	0,16667
5. KCl	0,25000	5. KCl	0,26667	5. KCl	0,33333	5. H ₂ SO ₄	0,16844
6. H ₂ SO ₄	0,13412			6. H ₂ SO ₄	0,05921		
Трошкови сировине Raw mat. cost d/kg	6,04551		6,78119		5,53659		5,60947

С друге стране, цена готовог производа утврђује се на бази концентрације хранљивих елемената и извесног фиксног износа-компензације (од 930 d/t):

$$B = 19\,367,0 + 20\,980,75 P + 8\,231,0 K + 930,0 \text{ d/t.}$$

Поређење производне и продајне цене за четири анализирана производа (таблица III) показује да је разлика у свим случајевима позитивна, при чему је зарада највећа на првом (15:15:15), а најмања на другом производу (8:24:16).

Када се има у виду да су све фабрике ђубрива пословале у претходној 1981. години са губицима од неколико десетина милиона динара, а губитке су планирале и за ову 1982. годину, очигледно је да развијен поступак оптимизације пружа велике могућности за превазилажење недостатака емпиријске израде норматива.

Када се састав употребљених сировина и остале њихове карактеристике свакодневно мењају, неопходно је успоставити везу између фабрика и истраживача, чији би задатак био израда оптималних норматива при свакој измени параметара процеса.

Оваква трајна сарадња била би прави пример реализације идеје о повезивању науке и праксе и коришћењу савремених метода у планирању и вођењу производње.

ТАБЛИЦА III TABLE

Анализа профита — Profit analysis

Производ Product	Производна цена Cost of products d/t	Продајна цена Selling price d/t	Зарада Profit d/t
1. 15:15:15	7986,88	8216,81	229,93
2. 8:24:16	8722,56	8831,70	109,18
3. 10:15:20	7477,96	7660,01	182,05
4. 17:13:10	7550,84	7772,99	222,15

На основу свега изложеног може се закључити да су у оквиру овог истраживања развијени модел, алгоритам и рачунарски програм за аутоматско одређивање оптималних норматива комплексних минералних ђубрива, високе практичне вредности, чија би примена у пракси југословенској привреди донела велике уштеде.

КОРИШЋЕНЕ ОЗНАКЕ — NOTATION

- A* — производна цена [d/t], cost of products, dinars per tonne
AS — ознака за $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sign for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
B — продајна цена [d/t], selling price
C — цена сировине [d/kg], raw material cost
коэффициент у функцији циља, objective function coefficient

- DAP — ознака за $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, sign for $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
 K — удео K_2O у производу, fraction of K_2O in final product
 KAN — ознака за NH_4NO_3 на CaCO_3 , sign for NH_4NO_3 on CaCO_3
 M — емпиријски коефицијент, empirical coefficient
 MAP — ознака за $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, sign for $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
 N — удео N у производу, fraction of N in final product
 NR — број резервоара за сировине, number of reservoirs for raw material
 NR — ознака за N-раствор, sign for N-solution
 P — удео P_2O_5 у производу, sign for P_2O_5 in final product
 SP — ознака за $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4 , sign for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and CaSO_4
 TSP — ознака за $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, sign for $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 a — коефицијент, coefficient
 b — константа, constant
 d — коефицијент у функцији w , w function coefficient
 k — удео K_2O у сировини, fraction of K_2O in raw material
 n — удео N у сировини, fraction of N in raw material
 p — удео P_2O_5 у сировини, fraction of P_2O_5 in raw material
 w — сума вештачких променљивих, sum of artificial variables
 x — количина сировине [kg], raw material quantity
 z — сировински трошак {d/t}, raw material cost
 — Simplex множилач, Simplex multiplier

Индекси, Subscripts

- am — амонијачни, ammoniacal
 b — базан, base
 č — чврст, solid
 d — доња граница, lower limit
 doz — дозвољен, allowable
 g — горња граница, upper limit
 k — кисео, acid
 min — минималан, minimal
 o — оперативан, operative
 s — сировински, raw material

S U M M A R Y

OPTIMAL RAW MATERIAL ASSORTMENT DETERMINATION FOR COMPLEX MINERAL FERTILIZER PRODUCTION BY LINEAR PROGRAMMING

MIRJANA ĐURIĆ, MIODRAG NOVAKOVIĆ and ARPAD ŠEL*

Faculty of Technology, Novi Sad University, YU-21000 Novi Sad and *Fertilizer Factory, YU-21000 Novi Sad, Yugoslavia

The paper considers the standard technology of production of complex mineral fertilizers. Based on this analysis an adequate mathematical model is developed. The fertilizer production, optimization is realized applying linear programming. An original computer program is developed where the differences in technologies in the particular factories might be taken into account by means of additional limitations. The program offers daily changes in normatives, for given variation in raw material characteristics and prices. Application of the program has proven savings and consequently, profit increase even in cases when the existing production had calculated losses.

(Received 10 May 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ђокић, „Технологија вештачких ђубрива“, Технолошко-металуршки факултет, Београд 1973
2. W. Garvin, „*Introduction to LP*“, McGraw-Hill, New York 1960
3. S. Gass, „*LP-Methods and Applications*“, McGraw-Hill, New York 1975
4. Н. Кузнецов, И. Кузубов, „*Математическое программирование*“, Высшая школа, Москва 1980
5. О. Шякора, „Утврђивање оптималног циља функционирања производног система шворнице умјетних ђубрива, обрзом на технолошка ограничења“, Магистарски рад, Технолошки факултет Свеучилишта у Загребу, 1974.

Početakom januara 1983. godine kao izdanje Srpskog hemijskog društva izlazi iz štampe:

SRPSKOHRVATSKO — ENGLESKI REČNIK

Hemija i srodne oblasti

od dr Slobodana Ribnikara. Rečnik sadrži preko 11.000 prevedenih pojmova koji se najčešće javljaju u hemijskim publikacijama. Pored specifično hemijskih, obuhvaćen je i veći broj pojmova iz graničnih oblasti fizike, matematike, mineralogije, geologije, farmacije itd.

U fond reči uključene su i one karakteristične za hrvatsko-srpsku terminologiju i nomenklaturu.

Ovaj rečnik će korisno poslužiti onima koji svoje tekstove prevode na engleski, ali i onima koji u inostranstvu prevode s našeg jezika.

Rečnik je džepnog formata, obima oko 200 stranica. Orijentaciona cena je oko 400 dinara s time što članovi društva dobivaju popust od 20%. Porudžbine se mogu poslati na adresu: Srpsko hemijsko društvo, p. pr. 462, 11001 Beograd.

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

Гласник Хемиског друштва Београд публикује ежесечно стaтjи из области теоретическој и прикладној хемии на енглијском, немеском, руском, сербско-хорватском и француском језыкaх. Рукописи стaтjи просим направљaтj по слeдуюћему адресу: Проф. Слободан В. Рибникaр, Институт зa физичку хемију, Природно-мaтемaтички фaкултeт, почт. јaщик 550, 11001 Белгрaд, Југослaвиa.

Стојмост годовој подписки 70 доллaров США (или в лубој другој конвертируемой вaлyтe, по курсу). Оплaтa осущесствлeтjа чeрeз предприятiе „Југословенскa књигa” почт. јaщик 36, 11001 Белгрaд, Југослaвиa.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIC

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

*И. Гујман: Тополошке особине бензеноидних молекула (Преглед)	453
*В. Крстић и М. Мушкаћировић: Солволиза супституисаних 2-арил-2-циклохексил-1-метилетил тозилата	473
*Б. Петровић, Б. Барл, А. Ђелинео, В. Ванђел, М. Милосављевић и В. Ђермановић: Иммобилизација глюкоамилазе. IV. Ковалентно везивање ензима за матрице које се састоје од модификоване целулозе	483
*Д. Скала, М. Басић и Ј. А. Јовановић: Анализа смеша алкилбензена и алкил-циклохексана	489
*Ж. В. Кнежевић, Ј. Д. Пујезин, Н. Р. Миљевић и Г. Јанчо: Температурска зависност неких вибрационих фреквенција у течном ацетонитрилу	497
*Д. М. Дражић, З. В. Ледински, С. К. Зећевић и М. Ж. Атанацковић: Катализатори од метала прелазне групе за угљену ваздушну электроду и неутралним хлоридним електролитима	503
*К. И. Попов, М. Д. Максимовић, В. М. Накић и М. Д. Спасојевић: Елиминација концентрационе пренапетости при одређивању Тафелових правих правоугаоном наизменичном струјом	511
М. Бурић, М. Новаковић и А. Шел: Избор оптималне сировинске основе за производњу комплексних минералних ђубрива методом линеарног програмирања	517

* На страном језику

CONTENTS

I. Gutman: Topological properties of benzenoid molecules (Review)	453
V. Krstić and M. Muškatirović: Solvolysis of substituted 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates	473
Đ. Petrović, B. Barl, A. Gelino, V. Vandel, M. Milosavljević and V. Đermanović: Immobilization of glucoamylase. IV. Covalent bonding of the enzyme to modified cellulose matrices	483
D. Skala, M. Bastić and J. A. Jovanović: Analysis of alkylbenzene and alkylcyclohexane mixtures	489
Ž. V. Knežević, J. D. Pupezin, N. R. Miljević and G. Jancsó: Temperature dependence of some vibrational frequencies in liquid acetonitrile	497
D. M. Dražić, Z. V. Ledinski, S. K. Zečević and M. Ž. Atanacković: Transition metal catalysts for carbon air-electrodes in neutral chloride solutions	503
K. I. Popov, M. D. Maksimović, V. M. Nakić and M. D. Spasojević: Elimination of the concentration overpotential by square-wave alternating current in establishing the Tafel relationship	511
*M. Đurić, M. Novaković and A. Šel: Optimal raw material assortment determination for complex mineral fertilizer production by linear programming	517

* In Serbo-Croatian

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд
 Штамп: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

SRPSKO...

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN

БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 10 NO



БЕОГРАД
1982

PHYSICAL SCIENCE

MAR 30 1983

LIBRARY

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског друштва и једновременно научни часопис за теоријску и примењену хемију Универзитетâ у Београду, Новом Саду и Крагујевцу и Института за хемију, технологију и металургију, Београд. Део трошкова штампања часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне индустријске заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дина.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 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: СТЕПАН П. РАДИЋ

Савет редакције

Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Б. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНО-
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, Б. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ,
М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. БЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШТЕПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4/III, п. пр. 462, 11001 Београд

ПОВОДОМ ПЕДЕСЕТОГОДИШЊИЦЕ ОД СМРТИ др МАРКА ЛЕКА

Пре педесет година, 4. новембра 1932. године, умро је у Београду иницијатор и један од оснивача Српског хемијског друштва др Марко Леко. Пошто је завршио Федералну политехничку школу у Цириху и био сарадника В. Мајера и А. Хофмана, М. Леко се 1879. године враћа у Србију, где је заузимао „видно и часно место као један од оснивача српске хемијске науке, Српског хемијског друштва, реорганизатор Државне хемијске лабораторије и дугогодишњи управник њезин, најзад као један од првих који се систематски дао на испитивање големог рудног блага предратне Србије“. Године 1897. 15. новембра, он је покренуо „питање оснивања Српског Хемичарског Удружења“ са циљем да се на седницама саопштавају резултати радова „који доприносе развиту науке, да се говори о питањима хемијске наставе, о развиту хемијске струке у Србији и уређењу положаја српских хемичара“.

Тиме је он, заједно са неколико хемичара, поставио темеље Српског хемијског друштва, које данас окупља око 2500 чланова на скоро истим задацима као и они, које су поставили његови оснивачи. Зато се чланови нашег Друштва, које чува успомену на свог оснивача др Марка Лека, сећају са захвалношћу његовог рада на развоју хемијске науке у нас.

REVUE — ПРЕГЛЕД

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF OXYGEN AT PLATINUM ELECTRODES*

ALEKSANDAR DAMJANOVIĆ

*Allied Corporation, Corporate Research and Development Center, Morristown,
New Jersey 07960, U. S. A.*

DARKO B. ŠEPA and MILAN V. VOJNOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 7 June 1982)

Introduction

Early work on oxygen reduction in acid solutions

Kinetics and mechanism at high current densities

Recent work on oxygen reduction in acid solutions

Kinetics and mechanism in alkaline solutions

Coverage with oxygen species as function of v and pH

Changes of pH dependences from acid to alkaline solutions

Composite v -log i diagram for the entire pH range

Some concluding remarks

INTRODUCTION

In electrode kinetics, few reactions have special significance. These include hydrogen reactions, deposition and dissolution of metals and oxygen reactions. Oxygen reactions, in particular, are important both from the practical and the theoretical viewpoints. The oxygen reduction reaction itself is sufficient to illustrate this. The greatest loss of energy in a H_2-O_2 fuel cell arises from the sluggishness of the oxygen electrode. The hydrogen electrode functions quite satisfactorily. It is fair to say that the future of fuel cells is closely tied to the success or failure in the development of new, fast, catalytic oxygen electrodes. What is lost due to poor catalysis cannot be regained by any engineering, however ingenious, of new electrode systems. Studies of electrode reactions including catalysis must, in our view, precede such engineering endeavor.

However, our knowledge of the oxygen electrode reactions is very limited. Oxygen reactions are more complex and less understood than hydrogen reactions.

* This paper is based in part on the lecture presented by A. Damjanović before the Electrochemical Section of the Chemical Society in Belgrade, June 17, 1981.

If one considers oxygen reduction to water only, four electrons are required to complete the reduction compared to two required for the hydrogen reaction. Consequently, there are many more reaction paths and possible rate determining steps in oxygen reduction than in hydrogen reaction. Certainly, this is not the only reason why the oxygen reduction is more complex and less open to theoretical studies than hydrogen reactions. The oxygen reaction is highly irreversible and the kinetic measurements are usually made at high overpotentials without benefit of measurements close to the reversible potentials. Further, until about 20 years ago, it was not realized that the reduction at even the most studied electrode, Pt, critically depends on whether the electrode was initially anodically pretreated or not¹. In Fig. 1 the drastic difference in the kinetics of oxygen reduction is shown

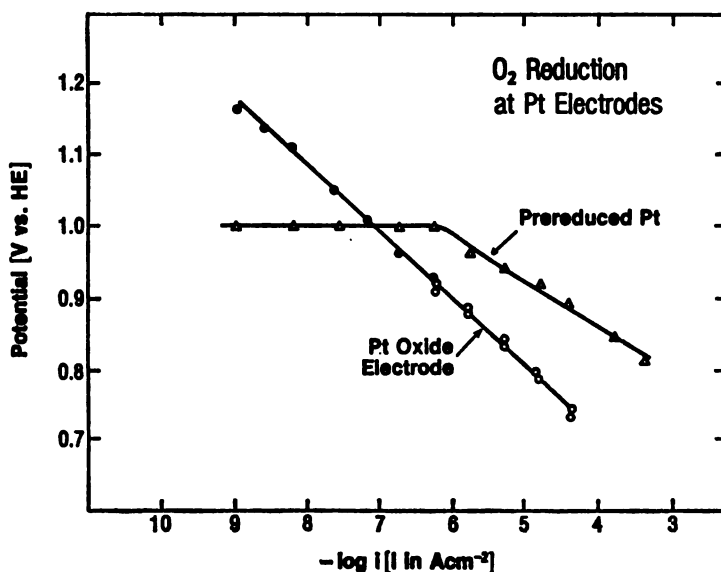


Fig. 1. V - $\log i$ relationships for O_2 reduction in 1 mol/dm³ HClO₄ solutions. Δ : prerduced electrode, $\bullet$: oxide covered surfaces, $\circ$: points starting from the reversible potential, $\circ$: points obtained by reversing anodic current and fast measurements¹.

between a Pt electrode which was initially anodically pretreated and a Pt electrode cathodically prerduced. Not only are the rates at a given potential different, but so are the mechanisms at these two electrodes. Thus, the Tafel slope at the anodically pretreated electrode is -120 mV/decade, while at the cathodically pretreated electrode it is only -60 mV/decade. Further, at the prerduced electrode, it is not possible to extend the linear Tafel relationship above about 1.0 V vs. RHE. As the current density is gradually decreased below about 10^{-6} A/cm², a steady state potential is established. On the anodically pretreated electrode, the linear Tafel relationship can be extended to lower current densities, e. g. 10^{-8} A/cm², and higher potentials, e. g., 1.1 V. It was previously suggested and recently confirmed, that anodically pretreated electrodes are covered by a thin oxide film which affects both the kinetics and mechanism of the reduction^{1,2}.

Platinum is not the only metal which in the region of oxygen reduction may become oxide covered. In fact, many metals will be covered by anodic films which will affect the reduction kinetics³. In any study of oxygen reduction it is, therefore, necessary to define the electrode surface. Because of the lack of such a definition some earlier literature data and their interpretations must be considered invalid.

Once the importance of oxygen reduction for the fuel cell technology was realized, a substantial effort was launched to study oxygen reduction and significant progress was made in our understanding of this reaction. A large part of the work which led to this progress was initiated in early 1960 at the University of Pennsylvania in the Laboratory of Professor Bockris. Subsequently, the work was extended and carried out at other locations and lately at the Faculty of Technology and Metallurgy of the University of Belgrade.

Platinum, as the most widely used catalyst in fuel cells, has naturally been the most studied electrode. Today we know more about oxygen reduction at platinum than at any other metal or metal oxide electrode. This presentation deals with the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at the platinum electrode and is based, to a large extent, on the studies carried out at the University of Pennsylvania and the University of Belgrade. From a technological viewpoint, oxygen reduction at oxide-free Pt electrode is more important than the reduction at oxide-covered electrodes. In a practical system, such as a fuel cell, even if an oxide film is initially present at the electrode surface, it will slowly reduce and the electrode will become „oxide-free“. Because of this we shall restrict our discussion to the kinetics and mechanisms at these electrodes.

EARLY WORK ON OXYGEN REDUCTION IN ACID SOLUTIONS

Brusić⁴ was the first to determine the steady state kinetics of oxygen reduction at prerduced platinum electrodes under controlled conditions of solution purity and electrode pretreatment. In the current density region from about 5×10^{-7} A/cm² to about 3×10^{-4} A/cm², she observed well defined Tafel lines with slopes close to -60 mV/decade. From measurements at only two pH's, she also determined the pH dependence in acid solutions (Fig. 2). As pH increases from 1 to 2.2, the potential at a constant current density decreases not 60 mV/pH or 120 mV/pH, as expected, but 90 mV/pH, i. e.,

$$\partial V / \partial \text{pH} = -2.3 \cdot 3RT/2F. \quad (1)$$

The dependence of the reaction rates on the partial pressure of oxygen, which she also determined, was normal and expected for the Tafel slope of -60 mV/decade. At any constant current density and given pH, the potential decreases 60 mV per tenfold decrease of partial pressure (Fig. 3), i. e.,

$$\partial V / \partial \log p_{O_2} = 2.3 \cdot RT/F. \quad (2)$$

The overall rate of oxygen reduction was therefore given by the following equation:

$$i = k' p_{O_2} [H^+]^{3/2} \exp(-FV/RT). \quad (3)$$

The key problem in the analysis of these data was to explain the fractional reaction order with respect to hydrogen ions. Such a fractional reaction order cannot be accounted for with the classical theory of kinetics of consecutive reactions. A fractional dependence would imply that every hydrogen ion participating in the overall

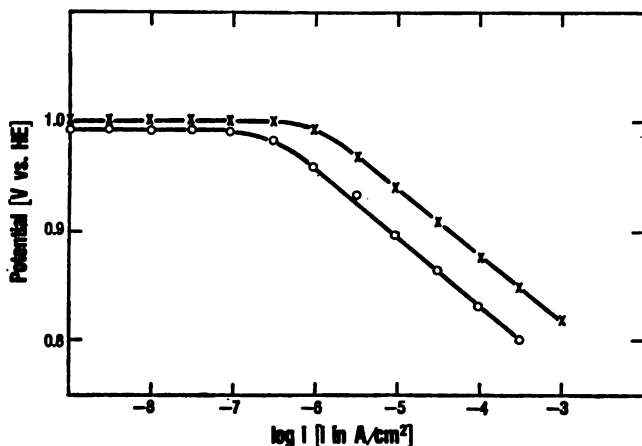


Fig. 2. V - $\log i$ relationships at a prereduced Pt electrode in HClO_4 solutions.
x: pH = 1, o: pH = 2.24.

process of oxygen reduction is split into two parts. One part would reach the final product via the rate determining step, while the remaining part would bypass the rate determining step (cf. Ref. 5, p. 180).

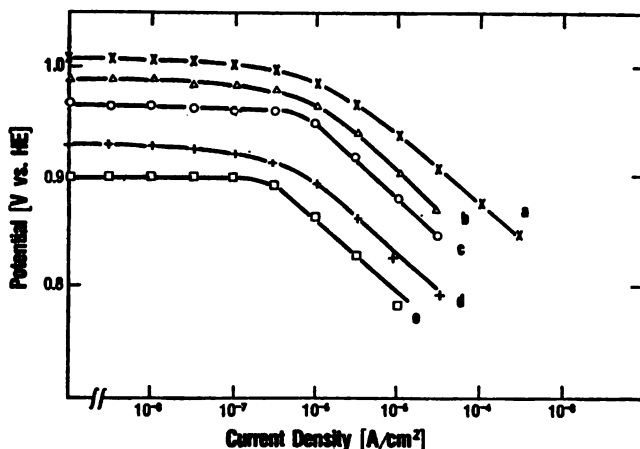


Fig. 3. Influence of oxygen partial pressure on the kinetics of O_2 reduction.
a: 1, b: 0.3, c: 0.1, d: 0.03 and e: 0.01 in p/p^{04} .

On the basis of these results, obtained at two pH's, Brusić offered a unique explanation for the fractional reaction order and proposed a mechanism for oxygen reduction at the oxide-free platinum electrode in acid solutions. The mechanism was based on the assumption that the kinetics was critically affected by adsorbed oxygen species and reaction intermediates and that the coverage by these species and intermediates varied with pH and electrode potential.

In acid solutions oxygen is adsorbed at prereduced platinum electrodes at potentials anodic to about 0.7 V vs. RHE [4.6–9]. Coverage with adsorbed oxygen

species depends on the electrode potential and is the same irrespective of whether the solution is saturated with oxygen or not⁴. In the potential region of the Tafel lines obtained by Brusić, the coverage varies from about 0.0 at high current densities to about 0.3 at low current densities. At these intermediate coverages, lateral interaction is expected between adsorbed oxygen species which results in a change of energy of adsorption with coverage^{4,10,11}. Consequently, a Temkin, rather than a Langmuirian condition of adsorption is expected. Any change in the energy of adsorption will, in turn, affect the kinetics of oxygen reduction by changing the activation energy in the rate determining step.

Brusić suggested that in the sequence of the reaction steps



the first charge transfer step was rate determining. Here, S stands for a site at the metal surface, and $S \dots O_2$ represents a weakly adsorbed oxygen molecule at such a site. For this step as rate determining the following rate equation can be written irrespective of whether the Temkin or Langmuirian condition of adsorption with oxygen species is operative:

$$i = k n F p_{O_2} [H^+] \exp(-\Delta G_0^*/RT) \exp(-\beta FV/RT). \quad (6)$$

Of course, for Langmuirian adsorption, the activation energy, ΔG_0^* , will not depend on the surface coverage. For Temkin conditions, ΔG_0^* will be a function of coverage. On a first sight, this equation does not satisfy either the observed pH dependence or the observed Tafel slope.

To overcome this apparent discrepancy, and still retain the first charge transfer as the rate determining step, Brusić assumed that ΔG_0^* varied linearly with coverage⁴, i. e.,

$$\Delta G_\theta^* = \Delta G_0^* + \alpha r \theta. \quad (7)$$

As the coverage with oxygen species, θ , which includes reaction intermediates formed in the rate determining and subsequent steps, decreases, ΔG_θ^* decreases. At zero coverage the activation energy is ΔG_0^* . This is illustrated in Fig. 4 with the potential energy profiles for reactions and products in the rate determining step at three coverages including the zero coverage. The parameter α is a symmetry factor, and r gives a measure of the change of the energy of adsorption of intermediates formed in the rate determining step with the total coverage with all oxygen species^{*}.

When the dependence of ΔG_θ^* on θ is introduced into (6), the current density will depend on θ . The problem now is to relate θ to the electrode potential and pH. Brusić argued on the basis of the limited potentiodynamic data of Bold and Breiter¹² that θ varied linearly both with the electrode potential and pH according to

$$\theta(V, \text{pH}) = KV + K(2.3 RT/F) \cdot \text{pH} + \theta_0. \quad (8)$$

* Total coverage with all oxygen species, θ_T , rather than θ should be introduced into (7). For simplicity, however, θ is kept in this paper. This does not detract anything from the basic idea underlying the analysis (see Ref. 4).

From the quasi equilibrium of reaction steps following the rate determining step, Brusić further concluded that constants K in (8) and r in (7) must be related by the identity

$$rK \equiv F. \quad (9)$$

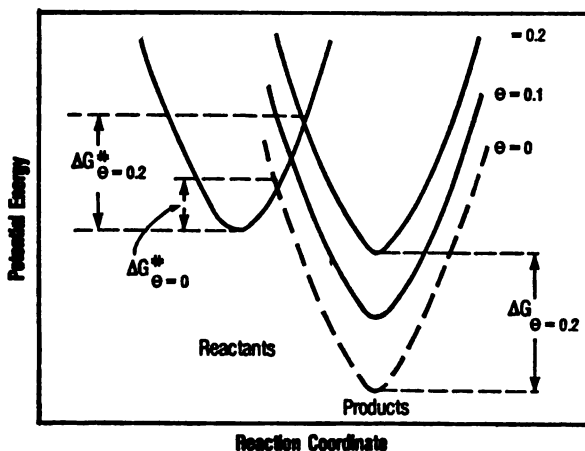


Fig. 4. Potential energy profiles for reactants and products in the rate determining step at three coverages including the zero coverage. As coverage increases, the activation energy increases.

When (8) and (9) are introduced into (7), one obtains

$$\Delta G_{\theta}^* = \Delta G_0^* + \alpha FV + 2.3 \alpha RT \cdot \text{pH} + C \quad (10)$$

where C is a constant for a given reference electrode. Finally, replacing ΔG_{θ}^* in (6) by (10), and taking $\alpha = \beta = 1/2$, the rate equation

$$i = knF p_{O_2} [H^+]^{3/2} \exp(-FV/RT) \quad (11)$$

is obtained. This rate equation is identical with the rate equation (3) observed in acid solutions.

In (11), the exponent $3/2$ appears over the concentration of hydrogen ions. However, the values for the observed fractional reaction order with respect to the concentration of hydrogen ions consists of the true reaction order with respect to these ions, which is equal to one, and of an additional part, $1/2$, which originates in the dependence of activation energy on pH. In other words, for the Temkin condition of adsorption, the true reaction order is modified by the dependence of ΔG_{θ}^* on pH. Similarly, the Tafel slope of -120 mV/decade, expected for the first charge transfer step as rate determining, is modified to -60 mV/decade because of the particular linear dependence of ΔG_{θ}^* on the electrode potential.

According to the model used by Brusić, the change with θ of the adsorption energy of reaction products in the rate determining step, rather than of the reactants, leads to (11). Were it opposite, ΔG_{θ}^* would increase as θ decreases. This would be the case for a desorption process in a rate determining step (see Refs. 10 and 11). But then the plus sign before $\alpha\theta$ in (7) should be replaced by the minus sign^{13,14}. This in turn, would not lead to an equation satisfying the observed rate

equation. If the energies of adsorption of both reactants and products in a rate determining step are equally affected by coverage, no net change in ΔG_0^* with θ will result¹⁴. Then, though the Temkin conditions of adsorption may still be valid, no effect of adsorption on the kinetics will result and a normal rate equation with $\partial V/\partial \text{pH} = -120 \text{ mV/pH}$ and $\partial V/\partial \log i = -120 \text{ mV/decade}$ should be observed for the first charge transfer step as rate determining. It follows, therefore, that the rate determining step in oxygen reduction must be placed early in the sequence of possible reaction steps, as Brusić has assumed. Further, the reactants in the rate determining step should not be strongly adsorbed at the electrode surface and their energy of adsorption should not vary significantly with total coverage of reaction intermediates. For this reason, a weak adsorption of O_2 molecules was assumed in Ref. 4.

The basic model proposed by Brusić has subsequently passed a number of tests and today her mechanism has generally been accepted for oxygen reduction^{15,16}.

KINETICS AND MECHANISM AT HIGH CURRENT DENSITIES

The first prediction arising from the model and theory of oxygen reduction is that if current densities can be increased beyond those studied by Brusić, the kinetics of oxygen reduction must change. When current densities are gradually increased, or potentials decreased, a point must be reached when the coverage with oxygen species becomes low and the interaction between adsorbed oxygen species negligible. Then, it is expected that

$$\Delta G_0^* = \Delta G_0^* \neq f(\theta). \quad (13)$$

As a consequence, the true reaction order with respect to hydrogen ions and the Tafel slope expected for the first charge transfer step as rate determining should be observed at high current densities. The observed Tafel slope of -60 mV/decade at low current densities should change to -120 mV/decade at high current densities. Similarly, the observed reaction order with respect to hydrogen ions should change from $3/2$ to 1 .

These predictions lead to a way to test the proposed theory of oxygen reduction in acid solutions.

Genshaw¹⁷, using a rotating disc electrode to offset the diffusion control of O_2 and extend measurements to high current densities, was the first to show that the second Tafel region with a slope of -120 mV/decade indeed existed at high current densities, i. e.,

$$\partial V/\partial \log i = -2.3 \cdot 2 RT/F. \quad (14)$$

The original $V-\log i$ data obtained by Genshaw with the rotating disc electrode are shown in Fig. 5. For comparison, Brusić's early data obtained with a stationary platinum wire electrode are included in the figure.

Šepa and Vojnović¹⁸, also using a rotating disc electrode, were the first to show that at high current densities in the region with the Tafel slope of -120

mV/decade the potential at a given current density decreased about 120 mV when pH increased one unit, i. e.,

$$\partial V / \partial \text{pH} = -2.3 \cdot 2 RT / F. \quad (15)$$

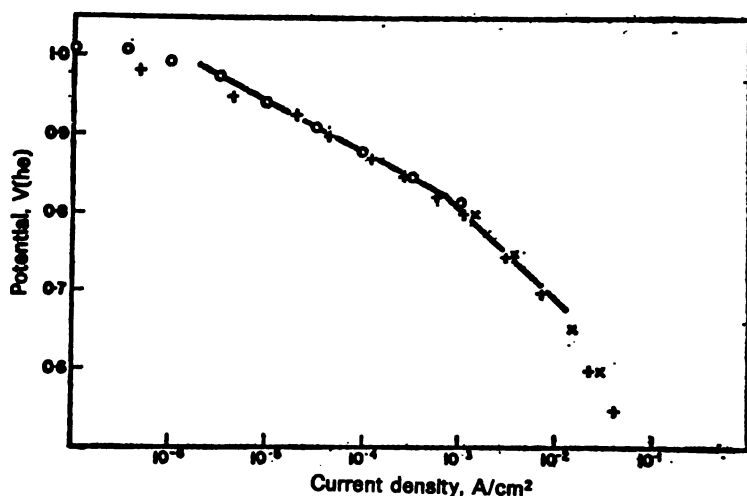


Fig. 5. V - $\log i$ relationships in acid solutions. $\times$ and $+$: rotating ring-disc electrode in H_2SO_4 solutions ($\text{pH} = 1$), $\circ$: stationary Pt wire electrode in HClO_4 solutions ($\text{pH} = 1$)¹⁷.

Their results in 0.1 mol/dm³ and 0.01 mol/dm³ H_2SO_4 solutions are shown in Fig. 6.

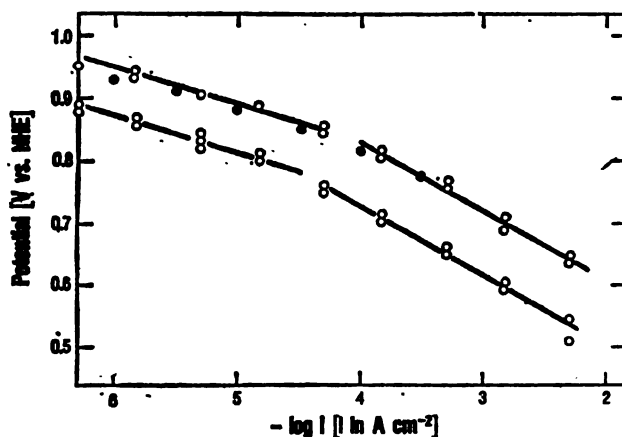


Fig. 6. V - $\log i$ relationships in 0.05 (upper line) and 0.005 mol/dm³ H_2SO_4 (lower line). Early data of Brusić⁴ are shown for comparison (●)¹⁸.

Thus, both predictions were confirmed and the theory passed the first critical tests.

Šepa and Vojnović also examined the dependence of the reaction rates at high current densities on the partial pressure of oxygen¹⁸. As expected, they found

that at a given current density and pH

$$\partial V / \partial \log p_{O_2} = 2.3 \cdot 2 RT / F. \quad (16)$$

This is shown in Fig. 7 at two partial pressures of oxygen in a 0.01 mol/dm³ H₂SO₄ solution.

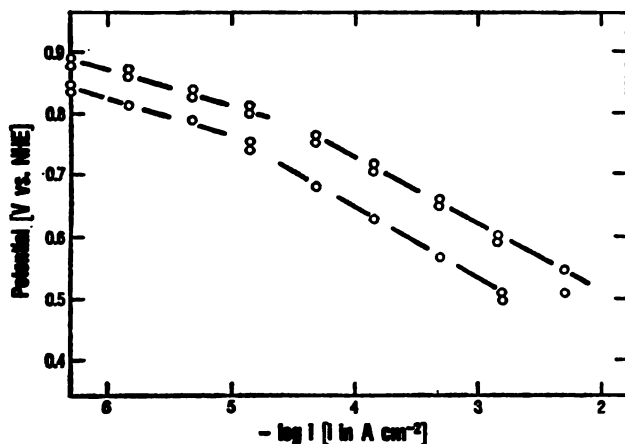


Fig. 7. V - $\log i$ relationships in 0.005 mol/dm³ H₂SO₄. Upper line at 110 kPa and the lower line at 22 kPa pressure of O₂¹⁸.

At high current densities, therefore, the rate equation in acid solutions is given by

$$i = k'' p_{O_2} [H^+] \exp(-FV/2RT). \quad (17)$$

This equation is expected for the sequence of steps (4) and (5) when the first charge transfer step is rate determining and when there is no interference with adsorbed oxygen species, i. e., when ΔG_θ^* in (6) is not a function of θ . The rate of reduction is now first order with respect to hydrogen ions and the Tafel slope is „normal“.

RECENT WORK ON OXYGEN REDUCTION IN ACID SOLUTIONS

In view of the fact that the theory proposed by Brusić was based on experiments at only two pH's, and was subsequently confirmed at the same pH's¹⁹, its validity over the entire pH range may be questioned. Šepa and Vojnović⁹ have shown that the theory is valid over a wide range of pH in acid solutions of H₂SO₄ and HClO₄. In all solutions examined, the slope of -60 mV/decade at low current densities changes to -120 mV/decade at high current densities (Fig. 8). As can be seen from Fig. 8, with increasing pH points at which the change of slopes occurs move toward lower current densities. This observation will be discussed later. The effect of pH on the kinetics in the low current density region is shown in Fig. 9. At any constant current density, in this case at 2×10^{-5} A/cm², the potential decreases 90 mV as pH increases one unit, i. e., over the entire pH region in acid so-

lutions $\partial V/\partial \text{pH} = -2.3 (3RT/2F)$. Similarly, at high current densities $\partial V/\partial \text{pH} = -120 \text{ mV/pH}$, i. e., it is equal to $-2.3 (2RT/F)$. This is shown in Fig. 10.

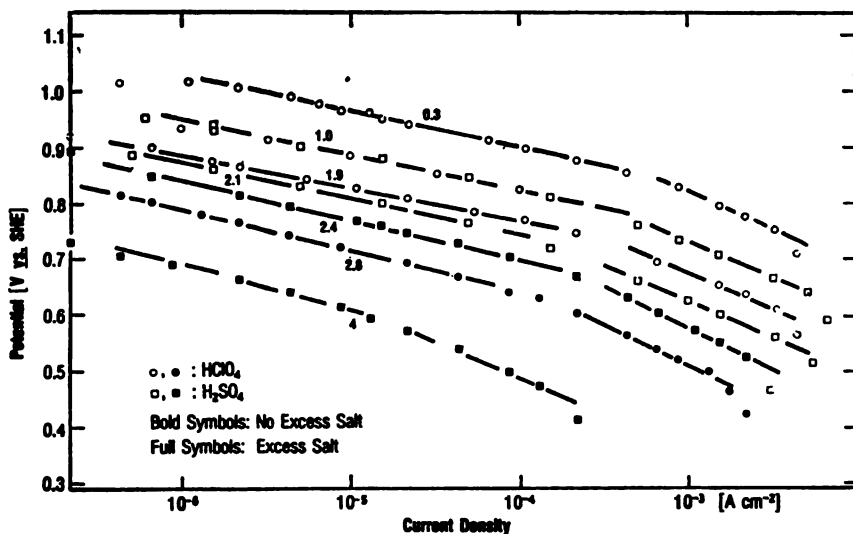


Fig. 8. V - $\log i$ relationships in H_2SO_4 and HClO_4 solutions of different pH's⁹.

Experimentally, therefore, two distinct equations describe the rates of oxygen reduction over a wide range of pH in acid solutions. At low current densities the

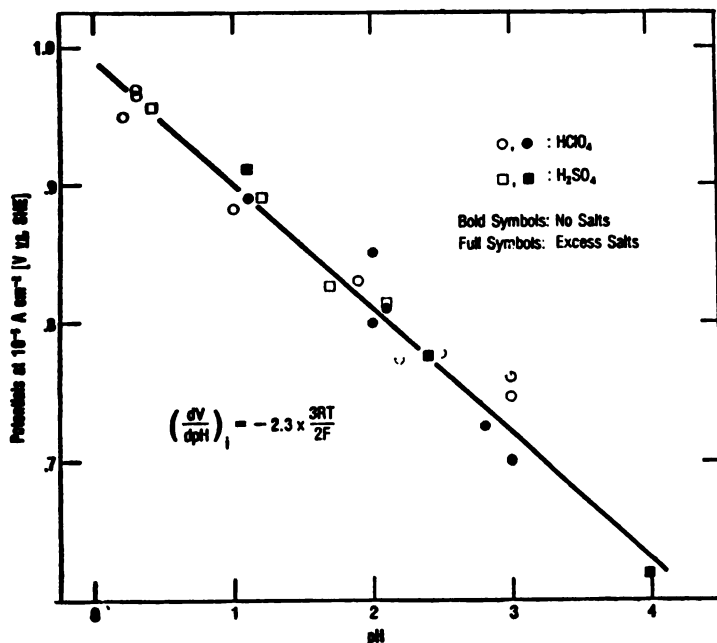


Fig. 9. Potentials at $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (low c. d. region) as a function of pH⁹.

rate is given by (3) and at high current densities by (17). However, the mechanism both at high and low current densities is the same. The first charge transfer is the rate determining step and leads to (6) as the single rate equation at all current densities. At low current densities, ΔG_0^* is a linear function of θ , and, hence, of V and pH , and the rate equation becomes modified by the effect of θ on the

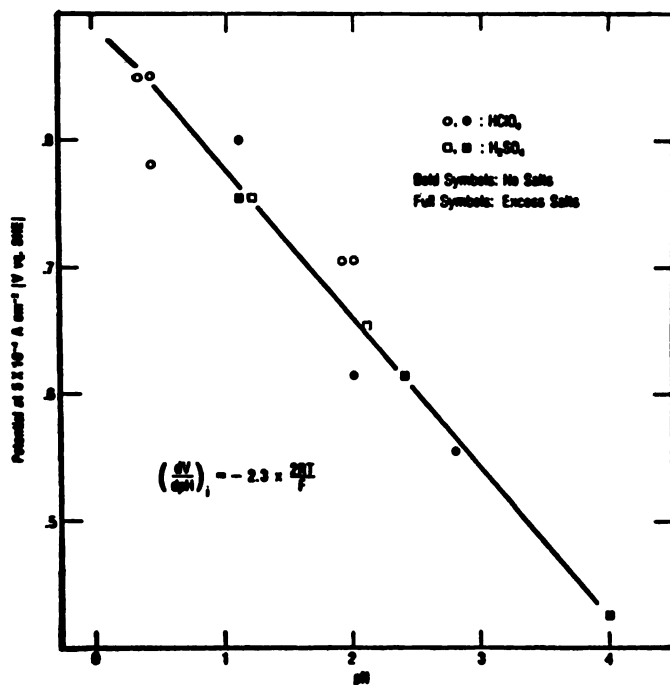


Fig. 10. Potentials at 5×10^{-4} A/cm² (high c. d. region) as a function of pH. Point at pH = 4 is obtained by extrapolation⁹.

energy of adsorption of the products in the rate determining step. At high current densities this effect becomes insignificant and the usual kinetic parameters for the first charge transfer step as rate determining are obtained.

KINETICS AND MECHANISM IN ALKALINE SOLUTIONS

We can now turn to oxygen reduction in alkaline solutions. What are the kinetics and mechanism of oxygen reduction in alkaline solutions? Does the adsorption with oxygen species also affect the kinetics here?

The first to determine the kinetics of oxygen reduction at prerduced platinum electrodes in alkaline solutions was Brusić⁴. She reported a Tafel line with $\partial V/\partial \log i$ slope of -60 mV/decade. Wong¹⁹ confirmed this and reported a pH dependence of -27 mV/pH in solutions of two pH's. These data gave the following rate equation:

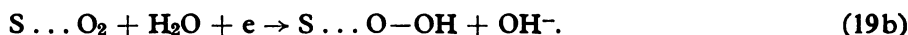
$$i = A' [\text{H}^+]^{1/2} \exp(-FV/RT). \quad (18)$$

Again, a fractional reaction order with respect to hydrogen ions was observed that could not be accounted for in terms of the classical electrode kinetics of consecutive reaction steps.

Because of this fractional reaction order, Brusić⁴ assumed that in alkaline solutions, too, the same mechanism controls the reduction as in acid solutions. However, the reaction step (5) has to be modified for alkaline solutions, i. e.,



The process of protonation may be initiated in the rate determining step itself, for instance, according to Ref 13:



For either (19a) or (19b) as the rate determining step, the following rate equation can be written:

$$i = A'' n F p_{O_2} \exp(-\Delta G_{\theta, alk}^* / RT) \exp(-\beta FV/RT). \quad (20)$$

The activation energy in alkaline solutions, $\Delta G_{\theta, alk}^*$, is expected to be different than ΔG_{θ}^* in acid solutions.

If the effect of adsorbed oxygen species on activation energy is the same as in acid solutions and $\Delta G_{\theta, alk}^*$ varies with pH and potential according to (10), then, for the first charge transfer step as rate determining, (20) assumes the same form as the observed rate equation (18). For either (19a) or (19b) as the rate determining step, the true reaction order with respect to hydrogen ions is zero. The anomalous fractional reaction order of 1/2 arises from the dependence of $\Delta G_{\theta, alk}^*$ on θ and, hence, on pH. Similarly, the expected Tafel slope of -120 mV/decade is modified to -60 mV/decade by the dependence of $\Delta G_{\theta, alk}^*$ on V . At the time Brusić made this analysis, data on the dependence of the reaction on oxygen partial pressure were not available.

If indeed the kinetics in alkaline solutions is controlled by the same factors as in acid solutions and the activation energy changes with pH and potential according to (10), then again we would expect that the kinetics at high current densities to change. At high current densities one should observe $\partial V / \partial \text{pH} = 0$ and $\partial V / \partial \log i = -120$ mV/decade.

Genshaw^{17,20}, using a rotating platinum disc-ring electrode, confirmed that the Tafel slope in alkaline solutions did indeed change from -60 mV/decade at low current densities to -120 mV/decade at high current densities. But Genshaw also observed that oxygen was reduced along two reaction paths. In the first path, it was reduced to H_2O , while in the second it was reduced only to H_2O_2 . In both activation controlled regions, i. e., in the region with $\partial V / \partial \log i = -60$ mV/decade as well as in the region with $\partial V / \partial \log i = -120$ mV/decade, he observed that

$$i_{H_2O} \approx 3.5 i_{H_2O_2}. \quad (21)$$

Thus, two-thirds of all oxygen molecules reacting at the electrode surface are reduced to H_2O while one-third are reduced to H_2O_2 . Significantly, $V-\log i$

relationships for the reduction along each of these paths show two slopes: -60 mV/decade at low current densities and -120 mV/decade at high current densities (Fig. 11). Further, along both reaction paths, changes in the Tafel slopes appear

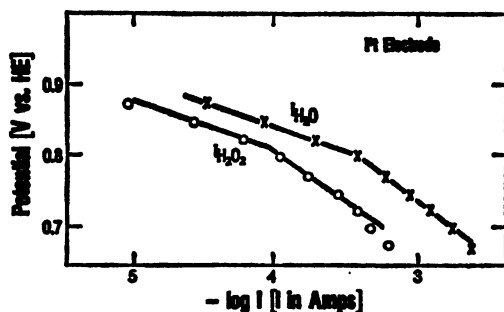


Fig. 11. Partial currents at the disc electrode. $\circ$: current due to the formation of H_2O_2 , $\times$: current due to the reduction of oxygen to water without peroxide intermediate. The area of the electrode is 0.18 cm^2 ^{17,20}.

to occur at the same potential. An interpretation of these data in terms of the Brusic model is that the coverage with oxygen species, which is the same for both reaction paths, affects both processes in the same way. Another important conclusion drawn from Genshaw's results is that the reaction steps before the rate determining step, as well as the reactants and products in the rate determining step, are the same in both reaction paths. Were they different, one can hardly account for nearly the same rates along these two parallel reaction paths (2:1 with respect to the numbers of the reacting molecules). For, if either the reactants or the products were different, the activation energies, and hence the rates along these two parallel

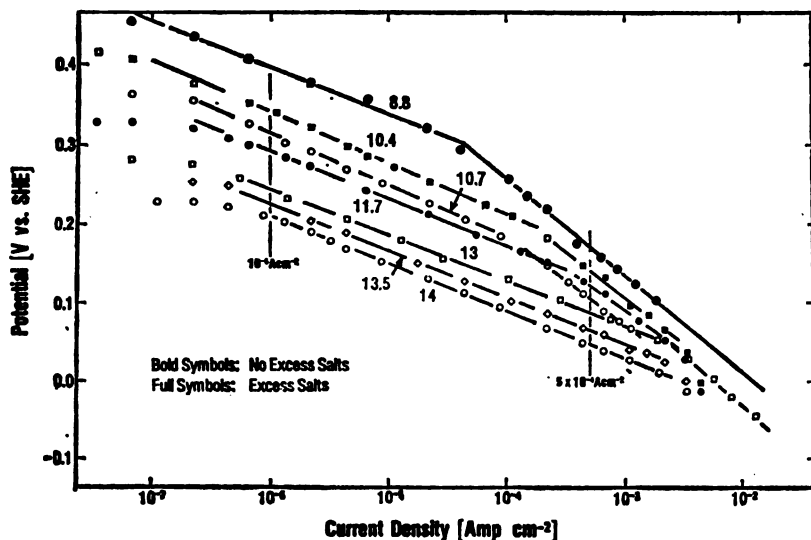


Fig. 12. V - $\log i$ relationships in alkaline solutions of different pH^9 .

reaction paths, would be markedly different and equal rates could not be expected. It appears, therefore, that the rate determining steps are identical in both reaction paths. Consequently, the dissociation of oxygen molecules does not seem to occur

in the rate determining step of the major reaction path leading to the reduction to water. Breaking the bonds, required for the major process, must occur in a step that follows the rate determining step¹³.

It would be desirable to determine separately the kinetics along each of the parallel reaction paths at different pH's and partial pressures of oxygen. On the basis of the above discussion, no difference in the kinetic parameters is expected. Because the reaction steps before the rate determining steps, and the rate determining steps themselves, appear to be identical for both reaction paths it is permissible to analyze the kinetics of oxygen reduction as if only a single reaction path existed⁹.

Šepa and Vojnović⁹, using a rotating disc electrode, determined the kinetics of oxygen reduction over a wide pH range in alkaline solutions. At all pH's examined, two Tafel lines were observed. At low current densities, the Tafel slope is -60 mV/decade, and at high current densities it is -120 mV/decade, as expected. Their results are shown in Fig. 12. Lines with the slope of -120 mV/decade are more evident in solutions of lower pH while those with the slope of -60 mV/decade are more evident in solutions of higher pH.

Potentials at a given current density in the low current density region decrease 30 mV as pH increases one unit, i. e.,

$$\partial V / \partial \text{pH} = -2.3 \cdot RT / 2F. \quad (22)$$

In the high current density region, characterized by the Tafel slope of -120 mV/decade, the potentials are basically unaffected by the pH, i. e.,

$$\partial V / \partial \text{pH} = 0. \quad (23)$$

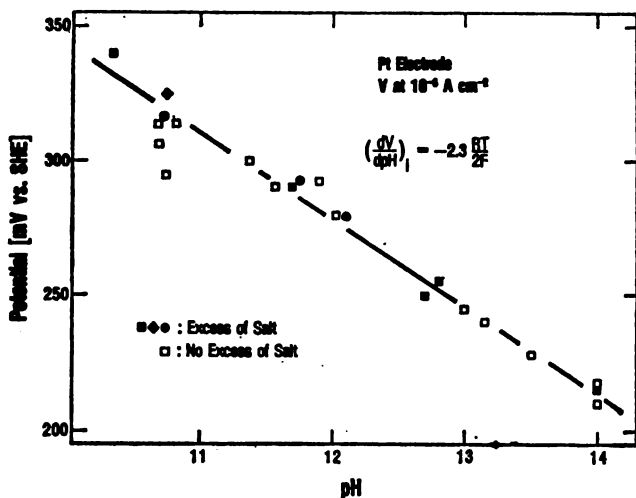


Fig. 13. Steady state potentials at 10^{-6} A/cm² in alkaline solutions of different pH's¹³.

These dependences are shown in Figs. 13 and 14. The effects of the partial pressure of oxygen on the kinetics, also determined by Šepa and Vojnović, are illustrated in Fig. 15. It follows from this figure that in both current density regions the order for the reaction with respect to oxygen molecules is 1.

Therefore, the rate equation in alkaline solutions is given by

$$i = A p_{O_2} [H^+]^{1/3} \exp(-FV/RT) \quad (24)$$

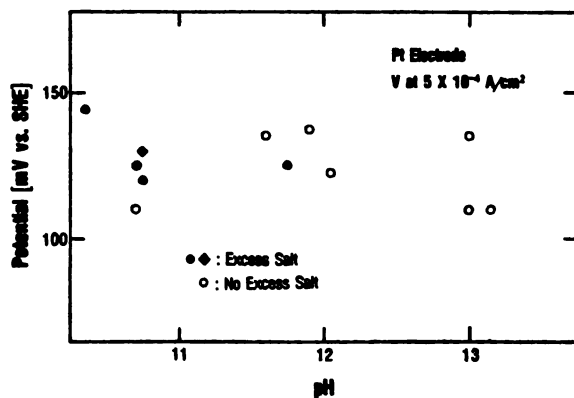


Fig. 14. Steady state potentials at 5×10^{-4} A/cm² in alkaline solutions of different pH's¹³.

at low current densities, and by

$$i = B p_{O_2} \exp(-FV/2RT) \quad (25)$$

at high current densities.

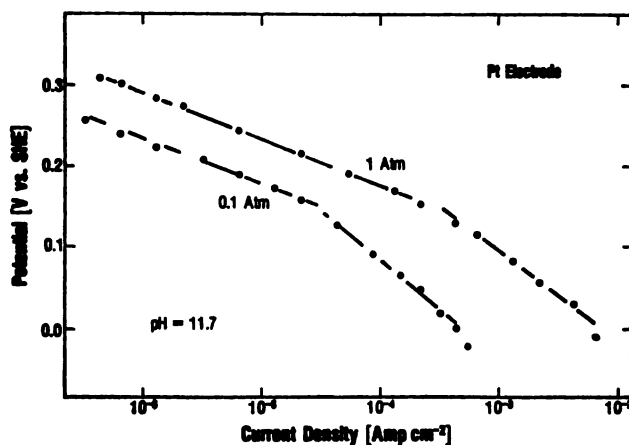


Fig. 15. V - $\log i$ relationships in NaOH solutions at two partial pressures of oxygen¹³.

The observed pH dependences both at low and high current densities and the change of Tafel slopes at high current densities are as predicted for the sequence of reaction step (4) and either (19a) or (19b) if the same model proposed for oxygen reduction in acid solutions is valid in alkaline solutions and the first charge transfer step is rate determining.

In alkaline solutions, points of the transition from the Tafel lines with the slope of $-2.3(RT/F)$ to those with the slope of $-2.3(2RT/F)$ move towards higher current densities as pH increases. In acid solutions, as pH increases these

points move towards lower current densities. In both solutions, however, the potentials at which the transition occur, V_T , decrease 60 mV as pH increases one unit. Moreover, the V_T —pH dependence acid solutions extends to the V_T —pH dependence in alkaline solutions (Fig. 16). If the change of the Tafel slopes occurs always at a same low coverage with adsorbed oxygen species, as expected, the observed dependence of V_T on pH would mean that the potentials at which critical θ is established varies with pH according to (8) over the entire pH range. Only recently, however, was the relationship (8) experimentally verified. It was shown that indeed the transition of the Tafel slopes occurred always at the same coverage with oxygen species⁹.

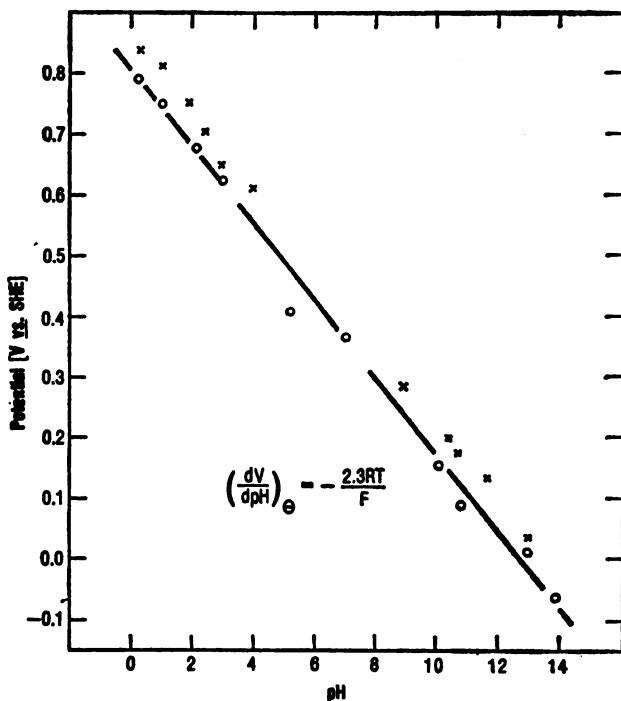


Fig. 16. Transition potentials, V_T , from Figs. 8 and 12 plotted against pH ($\times$). Potentials from Fig. 17 extrapolated to $\theta = 0.05$ are included (o)⁹.

COVERAGE WITH OXYGEN SPECIES AS FUNCTION OF V AND pH

Recently, Šepa and Vojnović⁹ examined the dependence of surface coverage with oxygen species on V and pH over the entire pH range. Their results are shown in Fig. 17. After an initial slow and non-linear increase of coverage with potential, the coverage at any pH increases linearly with electrode potential. Further, at any constant coverage the potential in the linear V — θ region decreases 60 mV as pH increases one unit, i. e.,

$$\partial V / \partial \text{pH} = -2.3 \cdot RT / F. \quad (26)$$

This dependence is shown in Fig. 18 for $\theta = 0.2$. From these data the following expression for the dependence of coverage on V and pH can be written:

$$\theta(V, \text{pH}) = KV + K(2.3RT/F) \cdot \text{pH} + \theta_0 \quad (8)$$

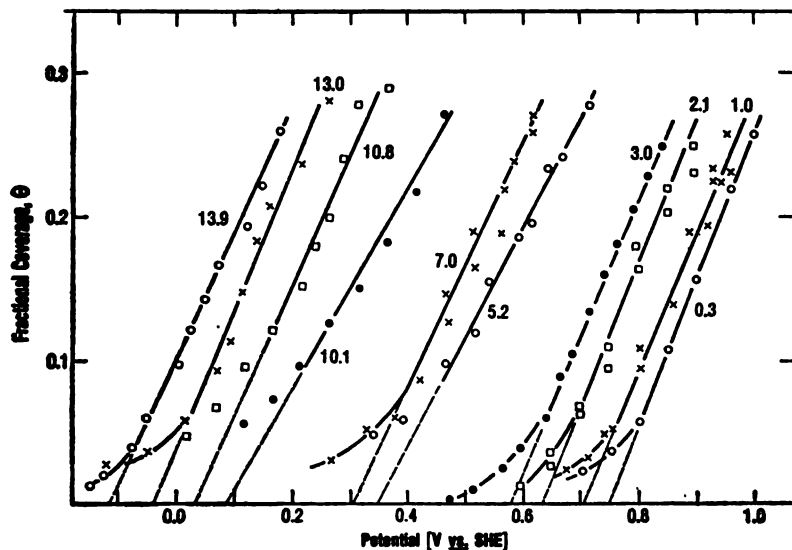


Fig. 17. Coverage with oxygen species as functions of V and pH^0 .

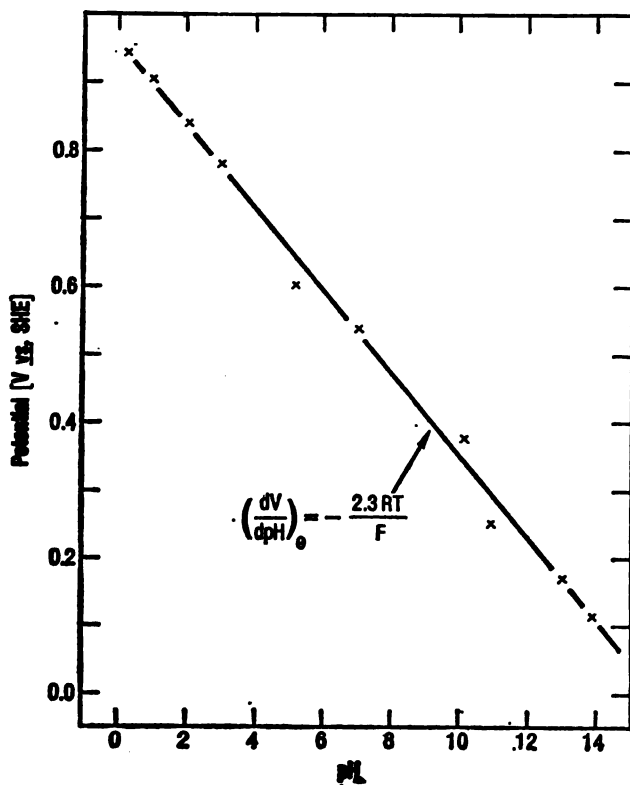


Fig. 18. Potentials from Fig. 17 at $\theta = 0.2$ plotted against pH^0 .

Here, $K(= 0.85 \text{ V}^{-1})$ is a constant. θ_0 also is a constant but its value depends on the choice of the reference electrode; it is equal to $KV_0 = 0.85 \times 0.77 = 0.65$ when the potentials refer to SHE. V_0 is the potential to which the $\theta-V$ line in a solution of $\text{pH} = 0$ extrapolates at $\theta = 0$ (see Fig. 17). As indicated by the equation number, the experimentally determined $\theta(V, \text{pH})$ is identical to (8). Šepa and Vojnović, therefore, confirmed not only that (8) is valid both in acid and alkaline solutions, but also that unique $\theta(V, \text{pH})$ dependence, with the same constants, holds over the entire pH range.

A critical test of the theory of oxygen reduction over the entire pH range can now be made using the experimentally determined coverages. At all pH's, the transition potentials, V_T , should be observed at a same, low value of coverage. In Fig. 16, the potentials are plotted to which $\theta-V$ lines extrapolate to $\theta = 0.05$. It can be seen that V_T , which is also plotted in Fig. 16, closely follows the potentials at $\theta = 0.05$. Evidently, the transition of the kinetics from low current densities, characterized by $\partial V / \partial \ln i = -RT/F$, to high current densities, characterized by $\partial V / \partial \ln i = -2RT/F$, occurs at all pH's at the potential at which the coverage with oxygen species falls to the same low value, in this case to about 0.05. This independent verification of coverages at V_T provides as yet the strongest support for the theory of oxygen reduction. Of course, why θ should change linearly with V and pH according to (8) is a separate question which deserves attention.

CHANGES OF pH DEPENDENCES FROM ACID TO ALKALINE SOLUTIONS

Since the pH dependences, both at low and high current densities, are different in acid and alkaline solutions, it is instructive to analyze at which pH the changes of these dependences take place. At which pH the kinetics at low current

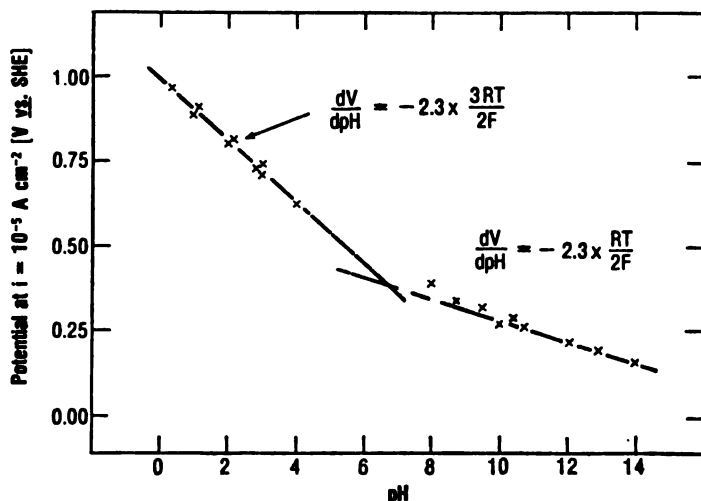


Fig. 19. Potentials at $i = 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (low c. d. region) as a function of pH over the entire pH range⁹.

densities in acid solutions, characterized by $\partial V / \partial \text{pH} = -90 \text{ mV/pH}$, changes to the kinetics in alkaline solutions, characterized by $\partial V / \partial \text{pH} = -30 \text{ mV/pH}$? In

Fig. 19, the potentials at a constant current density, in this case at $i = 1 \times 10^{-8}$ A/cm², are plotted against pH. It is evident that the change occurs close to pH 7. This figure refers to the low current density region with $\partial V / \partial \ln i = -RT/F$. Corresponding data for the high current density region with $\partial V / \partial \ln i = -2RT/F$ are plotted in Fig. 20. The branches of the potentials (at 5×10^{-4} A/cm²) from the acid and alkaline solutions intercept again around pH 7. Therefore, the changes of the pH dependences occur around pH 7 in both the low and the high current density regions*.

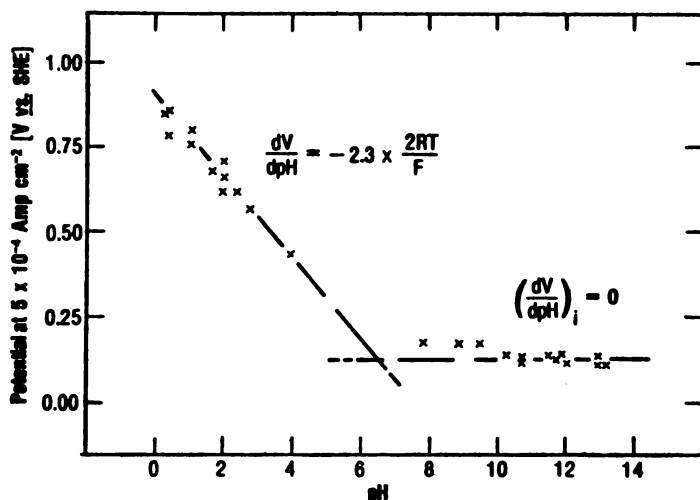


Fig. 20. Potentials at $i = 5 \times 10^{-4}$ A/cm² (high c. d. region) as a function of pH⁹.

Though it seems logical that the changes in the pH dependences should occur around pH 7, they cannot be comprehended as a logical extension of the theory of oxygen reduction. The theory does not predict at which pH the dependences should switch over. In principle, two reactions



and



occur always in parallel. Of course, the first one is much faster in acid solutions while the second is faster in alkaline solutions. The one which is faster will control the overall kinetics and, hence, the pH dependence. It follows that these two reactions occur with nearly the same rates just around pH 7.

That a change in the kinetics of a reaction with different pH dependences in acid and alkaline solutions does not necessarily have to occur around pH 7 can be illustrated by the following two examples. For the growth of anodic oxide films at platinum electrodes, the pH dependences are different in acid and alkaline

* More accurately, the transition occurs at pH 6.5.

solutions and change around pH 11²¹. In oxygen evolution at platinum electrodes, which also has different pH dependences in acid and alkaline solutions^{14,22}, the change appears to occur around pH 10, not around pH 7²³.

COMPOSITE V - $\log i$ DIAGRAM FOR THE ENTIRE pH RANGE

With the data for oxygen reduction in acid and alkaline solutions, it is possible to construct an idealized composite diagram for oxygen reduction at prerduced platinum electrodes over the entire pH range. It is shown in Fig. 21⁹. Full, thick lines represent Tafel dependences that are accessible to measurements or are experimentally established. These Tafel dependences are extrapolated to low current densities and the reversible potentials with thin lines.

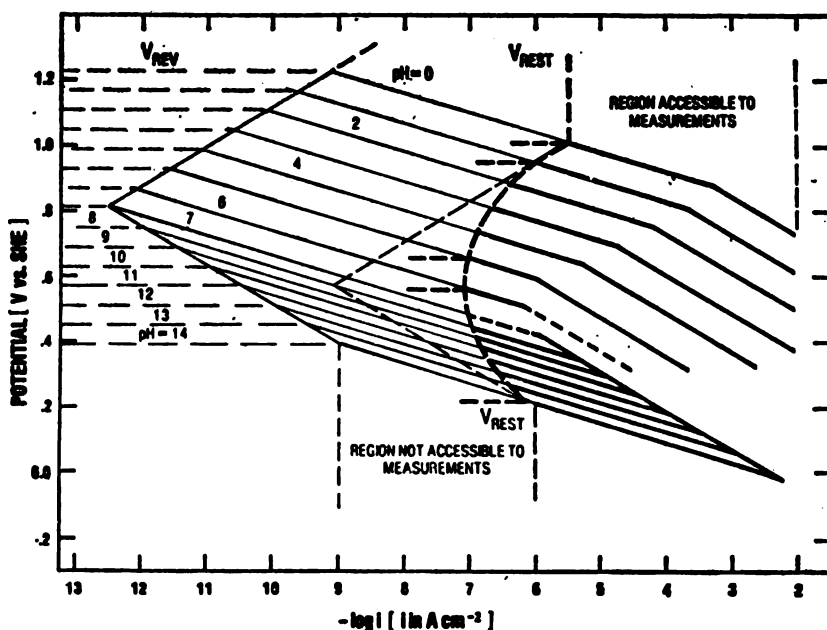


Fig. 21. Composite V - $\log i$ diagram for the entire pH range⁹.

The range of current densities that are accessible to measurements is restricted both at high and at low current densities. At high current densities, it is restricted by the supply of oxygen molecules from solution, except at pH 4 to 6 where the restriction is due to limiting supply of H_3O^+ ions. At pH 7, this restriction is no longer valid as water molecules are now reactants (see Eqs. 5 and 19b). In acid solutions, the range of measurements at low current densities gradually increases as pH increases. However, the trend reverses itself in alkaline solutions and the range decreases as pH increases. This is shown by the thick broken semicircular line in the composite diagram.

A question may be asked why the V - $\log i$ relationships do not extend to low current densities all the way to the reversible potentials. Instead, as the current

density at a given pH decreases beyond a critical current density a stationary potential, V_R , is established around 1.0 V *vs.* RHE. This potential is frequently called the rest potential^{6,7,24}. Evidently, V_R and the limit down to which the linear V -log*i* relationships can be observed are interrelated. In order to understand why the Tafel dependences do not extend to low current densities, it is necessary to analyze the significance of V_R .

Schuldiner²⁵ has shown that, when care is taken to purify solutions and avoid contamination of solutions during measurements, V_R over the entire pH range decreases 60 mV as pH increases one unit. If it is assumed that V_R is a mixed potential with oxygen reduction as the cathodic component and as yet an unidentified process as the anodic component of the mixed potential, then the dependence of V_R on pH of -60 mV/pH is represented in the composite diagram by two thin broken lines intersecting around pH 7. This dependence is indeed easily observed both at pH's from 0 to 3 and at pH's from 12 to 14. In these pH regions, the thick and thin broken lines in the composite diagram nearly overlap. We shall analyze first the ideal case represented in the diagram by the thin broken lines.

Various explanations were offered for V_R and its dependence on pH, most of them based on the mixed potential idea. For instance, residual impurities in solutions were cited as the anodic component of the mixed potential with oxygen reduction as the cathodic component⁷. Such an explanation cannot account for the observed pH dependence of the current density at V_R , particularly at low and high pH's. Depending on the source of impurities, the current density at V_R should remain either constant or it should decrease by a factor of 10 as pH increases one unit. In fact, the current density in acid solutions decreases half a decade as pH increases one unit. If the level of impurities is constant and independent of pH, i. e., the source of impurities is not the acid itself but the water used in solution preparation, the limiting anodic current and the current density at V_R should be independent of pH. In this case, V_R should change -90 mV/pH in acid solutions and -30 mV/pH in alkaline solutions, and not -60 mV/pH as observed^{7,17,25}.

It was suggested that oxide growth was the anodic component of the mixed potentials²⁷. It was observed that V_R decreases 60 mV for each tenfold decrease of oxygen partial pressure^{7,24,25}. Since the Tafel slopes for oxygen reduction at the mixed potentials are -60 mV/decade, this requires that the rate of oxide growth is the same at different partial pressures of oxygen. In turn, this requires that the rate of oxide growth is independent of the electrode potential. This is very unlikely. At 10 kPa, V_r is equal 0.94 V *vs.* RHE. It is now known that the rate of oxide growth at this potential is only about 2×10^{-10} A/cm² in acid solutions^{28,29}. But, the anodic component of a mixed potential has to be equal to the cathodic component, which in this case is about 3×10^{-7} A/cm², i. e., three orders of magnitude higher than the assumed anodic component. The oxide growth model, therefore, has to be abandoned.

The latest account for the observed rest potentials is that they are corrosion potentials involving anodic dissolution of Pt and cathodic reduction of oxygen⁹. From about 2×10^{-9} to above 2×10^{-7} A/cm², the current density for the dissolution of platinum in helium saturated high purity 1 mol/dm³ H₂SO₄ solutions increases exponentially with the potential³⁰. The Tafel slope for the dissolution is 120 mV/decade (cf. Fig. 22 and Ref. 30). Starting from about 0.75 V, the

potential increases sharply with a very small increase of current density. The behavior resembles a well-defined limiting current with $i_L = 5 \cdot 10^{-7}$ A/cm². As can be seen from Fig. 22, the linear $V - \log i$ lines for oxygen reduction in 1 mol/dm³ H₂SO₄ solutions saturated with oxygen at standard pressure intersect the limiting current for Pt dissolution close to 1.0 V at a current density of about 10^{-6} A/cm². Both these values are characteristic for V_R .

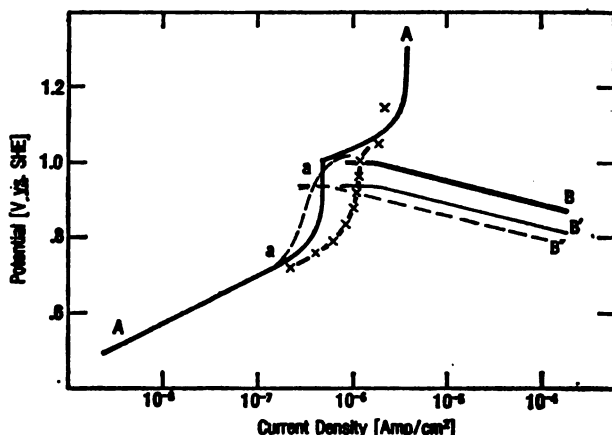


Fig. 22. Rest potentials with Pt dissolution as the anodic and O₂ reduction as the cathodic component of the mixed potentials. Full line AA, reproduced from³⁰, represents anodic current density in He purged 1 mol/dm³ H₂SO₄ solution. (x): limiting dissolution current density obtained in Ar saturated solution. Tafel line for O₂ reduction in 1 mol/dm³ H₂SO₄ is represented by line B for saturations at 110 kPa and by line B' for saturation 11 kPa of oxygen. B'' is the same as B but in 0.1 mol/dm³ H₂SO₄ solution. Line a-a represents the expected limiting current density for Pt dissolution in 0.1 mol/dm³ H₂SO₄.

The rate of dissolution in the limiting current density region does not depend on oxygen partial pressure. This is because the coverages with oxygen species, which control the limiting current density, are the same at a given potential irrespective whether the solution is saturated with O₂ or N₂⁷. Now, for the oxygen reduction at low current densities, $\partial V / \partial \log p_{O_2} = -60$ mV/decade. Consequently, it is expected for the constant limiting current that $\partial V_R / \partial \log p_{O_2}$ is equal also -60 mV/decade, as observed^{7,24,25}. Similarly, for the corrosion model the lowest limits down to which the linear $V - \log i$ relationships were observed do not depend on oxygen partial pressure. This too was observed^{9,13}.

To explain the observed dependence of V_R on pH ($\partial V_R / \partial \text{pH} = -60$ mV/pH), the limiting current for Pt dissolution in acid solutions should decrease half a decade as pH increases one unit. No data for Pt dissolution at different pH's exist. However, at Ni, which is structurally similar to Pt, it was found that the limiting current for the dissolution decreases 2.5 decades when pH increases from 1.6 to 5.6³¹. This gives

$$\partial \log i_L / \partial \text{pH} = -0.5. \quad (27)$$

If the same dependence holds for the dissolution of Pt, then for the corrosion potential model one easily obtains $\partial V_R / \partial \text{pH} = -60$ mV/pH.

To explain with the same model the $\partial V_R / \partial \text{pH}$ dependence in alkaline solution (also -60 mV/pH), it is required that $\partial \log i_L / \partial \text{pH} = +0.5$. Again, it is observed that at Ni electrodes i_L in alkaline solutions increases with pH³¹.

Since i_L for dissolution of Pt as the anodic component to the corrosion potential must be equal to the rate of oxygen reduction as the cathodic component, it follows that in acid solution the linear $V-\log i$ relationship should extend to lower current densities as pH increases. Ideally $\partial \log i_L / \partial \text{pH}$ should be -0.5 . In alkaline solutions the trend should reverse and $\partial \log i_L / \partial \text{pH}$ should be equal to $+0.5$. Such ideal dependences were observed in the low and high pH regions, respectively. At intermediate values of pH's, where i_L for oxygen reduction is expected to reach very low levels, e. g. 10^{-9} A/cm² at pH 7, residual impurities may eventually become sufficient to provide an alternative anodic component to the mixed potential and to prevent measurements down to very low current densities. This was indicated by the thick broken semi-circular line in the composite diagram. Of course, with more patience ideal behavior represented by the thin broken lines should eventually be observed.

It appears, therefore, that the corrosion potential is the main reason why $V-\log i$ measurements cannot be extended to current densities lower than a critical current density both in acid and alkaline solutions. Even though oxide growth would also affect measurements, as shown in Fig. 1, they are not yet operative. Only if the corrosion rate should somehow be suppressed and oxygen reduction extended to higher potentials, one may expect an interference with oxide growth. Although the rate of oxide growth would still be much too low to be the anodic current of a mixed potential, an oxide film as such would create a barrier to charge transfer and would hinder the rate of oxygen reduction.

SOME CONCLUDING REMARKS

Substantial progress has been made during the last 15 years in our understanding of oxygen reduction at oxide-free platinum electrodes. Though the kinetics of the reduction seemed complex, through the patient work of a number of workers today we understand fairly well the mechanism of this reaction and the factors affecting both the kinetics and the mechanism. However, there are still unanswered questions and some difficulties with the proposed mechanism and the model for the reduction. For instance, why are two paths present in the reduction in alkaline but not in acid solutions? We are now fairly certain that adsorbed $-\text{O}-\text{OH}$ species is the product both in acid solutions and along either of the two paths in alkaline solutions. Why should there then be any difference between the reduction in acid and in alkaline solutions, and why should one part of the molecules of oxygen in alkaline solution undergo breaking of the second bond while a nearly equal part does not? An analysis of steps following the rate determining step is, of course, impossible as no corresponding anodic process exists at oxide-free electrodes.

A difficulty with the model is that three particles participate as reactants in the rate determining steps both in acid and alkaline solutions. It means that O_2 and H_3O^+ in acid solutions, and O_2 and H_2O in alkaline solutions, somehow interact to form an activated complex before an electron from the metal can tunnel to it. This difficulty with the model is not necessarily serious, but further studies, particularly theoretical, quantum-mechanical, are needed.

Perhaps once we better understand the mechanism of the reduction, we can answer the key question: why the reduction is a so slow process. Is there anything

inherent in the system that prevents the reduction to go faster? For instance, can the reason for the low activities be a sharp mismatch between the Fermi level in the metal and the unoccupied electronic states in solutions. No analysis of such a nature has yet been made.

A related question is whether the rates of oxygen reduction at Pt electrodes can be increased. The answer is perhaps yes. As discussed in this paper, the effect of adsorbed oxygen species on the kinetics is rather detrimental. If one could suppress the adsorption with oxygen species and extend the Tafel region with the slope of -120 mV/decade to current densities higher than the current density at V_T , higher rates will be achieved. Thus, at 0.95 V *vs.* RHE the rate at pH = 0 should increase by factor 10 over the rate at electrodes affected by the adsorption. Though this is a small increase, it is an increase nevertheless. One can speculate that adsorption with oxygen species can be suppressed by a stronger adsorption, or chemical bonding, with some other species that would be neutral in the process of oxygen reduction. A danger here is that the energy of adsorption of the reactants in the rate determining step also may decrease and this would lead to an increase in the activation energy and hence a decrease in the rate.

Gold will not adsorb oxygen even at potentials as high as 1.0 V *vs.* RHE ⁶. One may then expect gold electrodes to be more active than platinum electrodes in the potential region from 0.8 V to 1.0 V. In fact, the gold electrode is a very poor catalyst for oxygen reduction in acid solutions^{32,33}. Perhaps the reason for the poor catalysis at gold electrodes is that the products in the rate determining step are also weakly adsorbed. It may be speculated that a monolayer, or even less, of gold over platinum electrodes will modify electronic surface states and allow moderately strong adsorption of the reduction products but still prevent an excessive adsorption with oxygen species. No such experiments have been made. It has been observed recently that some underpotential deposited metals over gold electrodes, notably thallium^{34,35}, enhance the rate of oxygen reduction. It is interesting to note that Genshaw³⁶ some 15 years ago observed that gold electrodes were occasionally very active for oxygen reduction. His observation passed largely unnoticed. In view of the recent discoveries that underpotential deposited metals can enhance the rate of oxygen reduction, could it be that in Genshaw experiments platinum was underpotential deposited over gold and this made gold electrode active? The source of platinum could have been the dissolution of the platinum counter electrode.

This paper was not meant to be a comprehensive review of oxygen reduction. For this reason, the reduction at other metals, alloys or oxide electrodes, as well as the reduction at electrodes with underpotential deposited metals or at chemically modified electrodes was not discussed. Various metals, alloys and compounds, including oxides, were tested for oxygen reduction. Frequently, the aim was just to see whether they are catalytically active or not. The same is true for many underpotential deposited electrodes and chemically modified electrodes. Rarely is a thorough kinetic and mechanistic analysis, such as in the case of platinum electrodes, made at such electrodes. A quick check for the catalytic activity is certainly one way, perhaps even a useful way, to pursue in the search for new catalysts but it does not have to be the fastest way. In our view, a better way in the search of new catalysts is through understanding of the mechanisms and factors affecting both kinetics and mechanisms of reduction at each electrode system. On the basis of such understanding we can hope to develop new concepts for oxygen electrodes

and find new approaches to develop fast catalysts, and even to tailor new catalysts, which are so much needed if the progress in fuel cells is to come about in the near future.

ИЗВОД

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА РЕДУКЦИЈА КИСЕОНИКА НА ЕЛЕКТРОДАМА
ОД ПЛАТИНЕ

АЛЕКСАНДАР ДАМЈАНОВИЋ

*Allied Corporation, Corporate Research and Development Center, Morristown,
New Jersey 07960, USA*

ДАРКО Б. ШЕПА и МИЛАН В. ВОЈНОВИЋ

*Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, бр. 494,
11001 Београд*

Разматра се механизам редукције кисеоника у киселим и алкалним растворима, на електродама од платине. У оба раствора опажају се Тафелове области. При ниским густинама струје нагиб Тафелове линије је -60 mV/dek , док је при високим густинама струје -120 mV/dek . При ниским густинама струје ред реакције по водоничном јону у киселим растворима износи $3/2$, а у алкалним растворима $1/2$. При високим густинама струје ред по водоничном јону је 1 у киселим и 0 у алкалним растворима. Неуобичајени, разломљени редови реакције се не могу објаснити у оквирима класичне кинетике консекутивних реакција. Они се објашњавају помоћу Темкинових услова адсорпције, узимајући да је ступањ преноса првог наелектрисања онај који одређује укупну брзину реакције. Разломљени редови реакције су последица зависности енергије активације, и у киселим и у алкалним растворима, од степена покривености површине, θ , кисеоничним врстама, а овај опет зависи од рН. Уколико ступањ преноса првог наелектрисања одређује укупну брзину реакције Тафел линија би требало да има нагиб -120 mV/dek . Вредност овог нагиба се при ниским густинама струје мења на -60 mV/dek услед тога што покривеност, па стога и енергија активације, зависи од потенцијала. При високим густинама струје θ је ниско и нема утицаја, па се стога опажају „нормални” редови реакције и Тафелови нагиби, за случај када ступањ преноса првог наелектрисања одређује укупну брзину реакције.

Прелазак са кинетике у киселим растворима на кинетику у алкалним растворима одиграва се и при високим и при ниским густинама струје у околини вредности рН 7. Дат је и разматран скупни дијаграм редукције кисеоника за читаву област рН.

(Примљено 7. јуна 1982)

REFERENCES

1. A. Damjanović, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* **11**, 376 (1966)
2. A. K. N. Reddy, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.* **48**, 671 (1968)
3. A. Damjanović, A. Dey, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 739 (1966)
4. A. Damjanović, V. Brusić, *Electrochim. Acta* **12**, 615 (1967)
5. J. O'M. Bockris, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Vol. 1, Butterworths, London 1954, p. 180
6. M. L. B. Rao, A. Damjanović, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.* **67**, 2508 (1963)
7. H. Wroblowa, M. L. B. Rao, A. Damjanović, J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.* **15**, 139 (1967)

8. H. Angerstein—Kozłowska, B. E. Conway W. B. A. Sharp, *Ibid.* **43**, 9 (1973)
9. D. B. Šepa, M. V. Vojnović, A. Damjanović, *Electrochim. Acta* **26**, 781 (1981)
10. E. Gilcadi and B. E. Conway, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Vol. 3, Butterworths, London 1969, p. 347
11. B. E. Conway, P. L. Bourgault, *Can. J. Chem.* **40**, 1690 (1962)
12. W. Bold, M. Breiter, *Electrochim. Acta* **5**, 145 (1961)
13. D. B. Šepa, M. V. Vojnović, A. Damjanović, *Ibid.* **25**, 1491 (1980)
14. A. Damjanović, A. Dey, J. O'M. Bockris, *Ibid.* **11**, 791 (1966)
15. A. J. Appleby, in „*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Vol. 9, Plenum Press, New York, London 1974, p. 369
16. P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 78 (1979)
17. A. Damjanović, M. A. Genshaw, *Electrochim. Acta* **15**, 1281 (1970)
18. A. Damjanović, D. B. Šepa, M. V. Vojnović, *Ibid.* **24**, 887 (1979)
19. M. Wong, in „*Reversible Oxygen Electrodes*”, 5th Report ECOM U.S. Army Electronics Command, Fort Monmouth, NJ, 1966, p. 1
20. A. Damjanović, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1107 (1967)
21. A. Damjanović, L.-S. R. Yeh, J. F. Wolf, *Ibid.* **129**, 55 (1982)
22. A. Damjanović, B. Jovanović, *Ibid.* **123**, 374 (1976)
23. V. I. Birss, A. Damjanović, *Ibid.*, submitted for publication
24. A. Damjanović, V. Brusić, *J. Electroanal. Chem.* **22**, App 1 (1969)
25. S. Schuldiner, R. M. Roe, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1142 (1963)
26. S. S. Leites, V. I. Luk'yanycheva, V. S. Bagotski, A. V. Yuhzannina, V. F. Konanykina, *Elektrokhimiya* **9**, 620 (1973)
27. J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 858 (1962)
28. A. Damjanović, A. T. Ward, B. Ulrick, M. O'Jea, *Ibid.* **122**, 471 (1975)
29. A. Damjanović, L.—S. R. Yeh, *Ibid.* **126**, 555 (1979)
30. S. Schuldiner, T. B. Warner, B. J. Piersma, *Ibid.* **114**, 343 (1967)
31. V. A. Lovachev, A. I. Oshe, B. N. Kabanov, *Elektrokhimiya* **5**, 958 (1969)
32. M. A. Genshaw, A. Damjanović, J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.* **15**, 163 (1967)
33. A. Damjanović, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *Ibid.* **15**, 173 (1967)
34. R. Amadelli, J. Molla, P. Bindra, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2706 (1981)
35. R. Adžić, A. Despić, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **98**, 95 (1975)
36. M. A. Genshaw, „The Oxygen Electrode; a Mechanistic Study”, *Ph. D. Thesis*, University of Pennsylvania, 1966.

IMMOBILIZATION OF GLUCOSE ISOMERASE. I. COVALENT BONDING OF THE ENZYME TO MODIFIED CELLULOSE MATRICES

DORĐE PETROVIĆ, BRANKA BARL and ALEKSANDAR GELINEO

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, The Maize Research Institute, Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

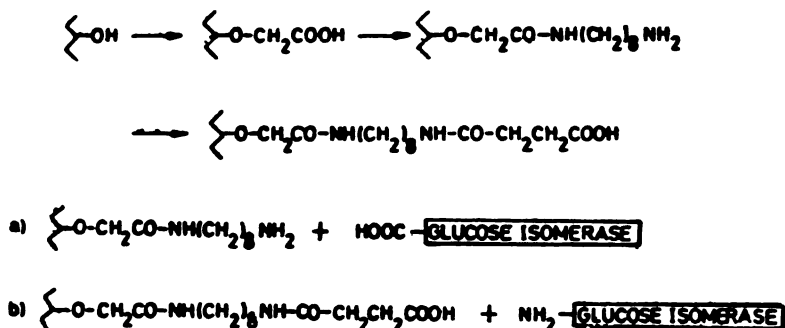
(Received 16 July 1982)

Glucose isomerase (D-xylose ketol isomerase, EC 5.3.1.5.) was covalently bound to two derivatives of microcrystalline cellulose: octamethylene diamino carboxymethyl cellulose (DCM) and succinyl-DCM (SDCM). The insolubilization of the enzyme was achieved by covalent bonding of either carboxyl or amino groups of the enzyme to the corresponding modified cellulose derivative, with the aid of a water soluble carbodiimide. The average activity of enzyme preparations obtained by covalent bonding of protein carboxyl groups to DCM (E-DCM preparations) was 5.80 IU per ml of set preparation, and the average activity of the preparations obtained by covalent bonding of protein amino groups to the corresponding SDCM matrix (E-SDCM preparations) was 4.68 IU per ml of set preparation. The thermal stability and the pH optimum of the insolubilized enzyme preparations were determined and discussed with respect to the enzyme immobilization mode.

It is well known that the reversible isomerization of glucose to fructose is catalysed by the enzyme *glucose isomerase* (D-xylose ketol isomerase, EC 5.3.1.5.), and that this enzyme is widely used in large scale production of high fructose corn syrups of the same sweetness as saccharose, to catalyse the last of the reactions in the process of transforming starch into fructose. Earlier in producing these syrups, either the soluble enzyme itself, or intact cells and even cell particle suspensions were used to catalyse the reaction. More recently the enzyme has been used in an insolubilized form, obtained either by covalent bonding, entrapping, adsorption, or any other mode of linking the enzyme to solid, insoluble inorganic or organic matrices¹⁻⁶.

This paper describes the covalent bonding of a commercially available soluble enzyme preparation of glucose isomerase (Maxazyme GI) to two new types of modified cellulose matrices. The first type is represented by octamethylene diamino carboxymethyl cellulose (DCM) with free amino groups to be linked to carboxyl groups of the enzyme. The second type is represented by a succinyl derivative of octamethylene diamino carboxymethyl cellulose (SDCM), having free carboxyl groups — to be bound to amino groups of the enzyme. The modification of the cellulose matrix and the idea of the enzyme-matrix coupling is schematically represented as shown in Scheme 1.

This idea was based upon observations made in our previous work on the covalent immobilization of glucoamylase⁷⁻⁹.



Scheme 1. Cellulose matrix derivatization and glucose isomerase bonding to these matrices.

MATERIALS AND METHODS

The soluble glucose isomerase preparation used was commercial „MAXAZYME GI” from *Actinoplanes Missouriensis* (Gist Brocades, the Netherlands), declared activity 10000 GIU/ml. The cellulose used was „Cellulose, Microcrystalline for Column Chromatography” (Merck, Germany). Octamethylene diamine was purchased from K & K Laboratories Inc., California, U.S.A. Sodium-2,4,6-trinitrobenzene sulphonate (TNBS) was purchased from Eastman—Kodak, succinyl anhydride and the solvents from Merck, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide HCl (EDAC) from Bio-Rad Laboratories, California U.S.A., and N,N'-dicyclohexyl carbodiimide from Aldrich, Great Britain.

Glucose isomerase assay: All enzyme preparations used were batch assayed according to a modified polarimetric method (Clarget)¹⁰, by measuring the quantities of fructose obtained by conversion of glucose. One enzyme unit was defined as the enzyme quantity converting one micromole of glucose in one minute at 30°C and at pH 7.2 — from 1 mol/dm³ glucose solutions in the presence of Mg²⁺ ions.

The matrices, DCM and SDCM were prepared according to procedures described elsewhere⁷.

Covalent bonding of glucose isomerase to DCM (example): Octamethylene diamino carboxymethyl cellulose (7.27 g) was suspended in water (aprox. 150 ml) and EDAC (700 mg) was gradually added to the vigorously stirred suspension. The pH was brought to 4.3 and 1 ml of the enzyme (total activity 43.5 IU) was poured into the reaction mixture. The reaction mixture was stirred for 70 hours at a temperature between 6—12°, keeping the pH at 4.5±0.2. The product was then filtered off and thoroughly washed with distilled water (4°). The total activity of the immobilized enzyme was 37 IU.

Analogous procedures were used to immobilize glucose isomerase to SDCM matrices.

RESULTS AND DISCUSSION

Two groups of insolubilized enzyme preparations were obtained. The link between the enzyme and the matrix in both groups was achieved by a new „peptide” bond. In the first group (E—DCM preparations), carboxyl groups of the enzyme were linked to amino groups of the matrix, while in the second group (E—SDCM preparations) amino groups of the enzyme were covalently bound to carboxyl groups of the matrix. All of the insolubilized enzyme preparations were found active.

TABLE I. Effect of pH on the activity of MAXAZYME GI and immobilized enzyme preparations on DCM and SDCM

pH	Enzyme	Volume of used enzyme (ml)	Volume of used substrate (ml)	Observed rota- tion angle in degrees α aver.	Conversion degree of Gl to Fr %	Total activity of used enzyme I. U.	Activity of used enzyme $\mu\text{M}/\text{ml}\cdot\text{min}$	Relative activity of enzyme %
5	Maxzyme GI (E)	0.3	10	+6.01	12.9	21.6	71.8	46.1
	E - DCM	3.0	10	+7.29	7.8	13.1	4.36	57.0
	E - SDCM	3.1	10	+7.20	8.2	13.7	4.41	47.6
5.5	Maxzyme GI	0.3	10	+5.57	14.7	24.5	81.7	52.4
	E - DCM	2.6	10	+7.19	8.2	13.7	5.28	69.0
	E - SDCM	2.7	10	+6.24	12.0	20.1	7.43	80.2
6.5	Maxzyme GI	0.3	10	+3.69	22.2	37.0	123.3	79.1
	E - DCM	2.6	10	+7.07	8.7	14.6	5.60	73.2
	E - SDCM	2.8	10	+5.35	15.6	26.0	9.27	100.0
7.25	Maxzyme GI	0.3	10	+3.15	24.4	40.6	135.3	86.8
	E - DCM	2.8	10	+6.81	9.7	16.2	5.80	75.8
	E - SDCM	2.7	10	+6.68	10.3	17.1	6.33	68.3
8.0	Maxzyme GI	0.3	10	+2.22	28.1	46.8	155.9	100.0
	E - DCM	2.8	10	+6.03	12.9	21.4	7.65	100.0
	E - SDCM	3.0	10	+7.10	8.6	14.3	4.78	51.6
8.5	Maxzyme GI	0.3	10	+3.14	24.4	40.6	135.4	86.9
	E - DCM	3.1	10	+6.64	10.4	17.4	5.60	73.2
	E - SDCM	3.0	10	+7.13	8.5	14.1	4.71	50.8

The properties of the preparations obtained differed as from one group to the other so as from the properties of the starting soluble enzyme.

The pH optimum of the E-DCM preparations was found in the same alkaline region as the pH optimum of the starting soluble enzyme, while the pH optimum of the other group of preparations, where the enzyme was covalently linked to the matrix via the protein's $-NH_2$, was significantly shifted to the acidic region of pH 6.5 (see Table I and Figure 1).

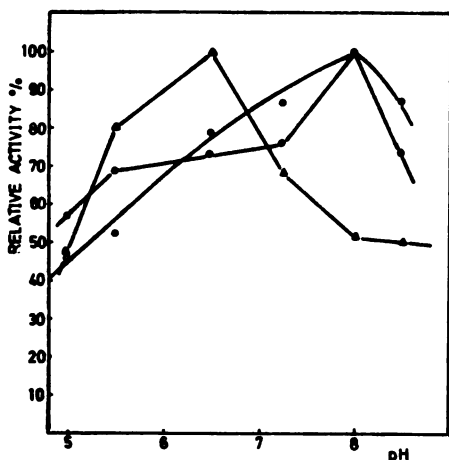


Fig. 1. Effect of pH on the glucose isomerase activity.
○ — Maxazyme GI, ● — immobilized enzyme preparation on DCM, △ — immobilized enzyme preparation on SDCM.

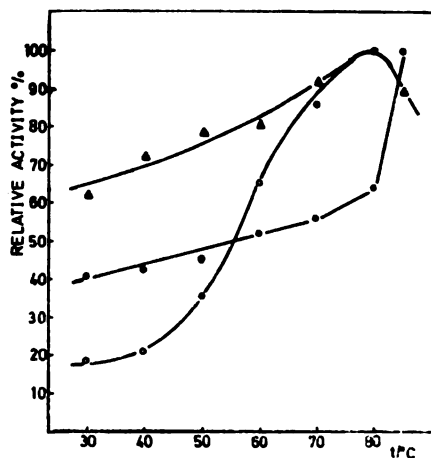


Fig. 2. Effect of temperature on the glucose isomerase activity. Legend same as in Fig. 1.

The temperature optima of the E-SDCM preparations and of the starting soluble enzyme were in the same temperature region — close to 80°. The temperature optimum of the E-DCM preparations, however, was shifted to much higher values — over 90°. Additionally, at 40° the E-SDCM preparations had more than 70% of their optimum activity, while the E-DCM preparations had 40% and the starting soluble enzyme only 20% of their optimum activity at the same temperature (see Table II, Figure 2).

The slope of the temperature vs. relative activity curve for the E-SDCM preparations indicates a moderate, relatively poor response of glucose isomerase activity to temperature changes. This fact could justify the use of such immobilized glucose isomerase preparations in continual processes of glucose conversion at pH 6.5 and at lower temperatures, e. g. at 45–55° where such preparations have up to 80% of relative activity.

However, the somewhat higher „load“ — the higher glucose isomerase activity of the E-DCM preparations, and their high thermal stability are also parameters which should be taken into account in evaluating insolubilized enzyme preparations for the continual conversion of glucose, at higher temperatures and in the usual alkaline pH region.

TABLE II. Effect of temperature on the activity of MAXAZYME GI and immobilized enzyme preparations on DCM and SDCM

t (°C)	Enzyme	Volume of used enzyme (ml)	Volume of used substrate (ml)	Observed rotation angle in degrees α aver.	Conversion degree of GI to Fr %	Total activity of used enzyme I. U.	Activity of used enzyme μ M/ml·min	Relative activity of enzyme %
30	Maxazyme GI (E)	0.4	10	+7.02	8.9	14.8	37.0	18.3
	E - DCM	2.8	10	+6.81	9.8	16.2	5.8	40.8
	E - SDCM	2.1	10	+7.78	5.9	9.8	4.7	62.3
40	Maxazyme GI	0.4	10	+6.68	10.3	17.1	42.8	21.1
	E - DCM	3.6	15	+7.07	8.7	21.8	6.0	42.5
	E - SDCM	6.0	15	+5.98	13.0	32.6	5.4	72.4
50	Maxazyme GI	0.4	10	+5.26	17.1	28.5	71.4	35.3
	E - DCM	3.0	15	+7.60	7.8	19.5	6.5	45.3
	E - SDCM	4.2	15	+7.07	9.9	24.8	5.9	78.7
60	Maxazyme GI	0.4	10	+1.67	31.7	52.8	132.0	65.2
	E - DCM	3.1	15	+7.30	9.2	23.0	7.4	52.2
	E - SDCM	4.8	15	+6.64	11.7	29.2	6.1	81.0
70	Maxazyme	0.4	10	-0.81	41.6	69.3	173.2	85.6
	E - DCM	3.1	15	+7.13	9.9	24.7	8.0	56.1
	E - SDCM	4.3	15	+6.68	11.9	29.6	6.9	91.9
80	Maxazyme GI	0.4	15	-2.56	48.6	80.9	202.3	100.0
	E - DCM	3.1	15	+6.79	11.3	28.1	9.1	63.8
	E - SDCM	4.4	15	+6.30	13.2	33.0	7.5	100.0
85	Maxazyme GI	0.4	15	—	—	—	—	—
	E - DCM	3.1	15	+5.78	17.6	44.1	14.2	100.0
	E - SDCM	4.6	15	+6.53	12.3	30.7	6.7	89.0

It would be premature to explain the shift of the pH optimum to 6.5 found in the E—SDCM preparations on hand of the up till now available experimental data. It is interesting though, to remember that in these preparations the free amino groups of the enzyme are engaged in the covalent bond to the insoluble matrix.

The better thermal stability of the E—DCM preparations is sought in a certain „shielding“ effect of the insoluble matrix covalently bound to the enzyme protein.

ИЗВОД

ИМОБИЛИЗАЦИЈА ГЛУКОЗОИЗОМЕРАЗЕ, I. КОВАЛЕНТНО ВЕЗИВАЊЕ ГЛУКОЗОИЗОМЕРАЗЕ ЗА МОДИФИКОВАЊЕ ЦЕЛУЛОЗНЕ МАТРИЦЕ

БОРБЕ ПЕТРОВИЋ, БРАНКА БАРЛ и АЛЕКСАНДАР ЂЕЛИНЕО

Хемијски институт, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, п. бр. 550, 11001 Београд, Институт за кукуруз-Земун Поље и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Октаметилендиамино-карбоксиметил целулоза (DCM) и сукцинил дериват-октаметилендиамино-карбоксиметил-целулозе (SDCM), добијени дериватизацијом микрокристалне целулозе, коришћени су као матрице за ковалентно везивање глюкозоизомеразе (D-ксилоза кетол изомераза, EC 5.3.1.5). Имобилизација глюкозоизомеразе остварена је успостављањем хемијски стабилне CO-NH везе преко C-терминала протеина ензима у првом и N-терминала протеина ензима у другом случају, а уз примену одговарајућих карбодимида. Активност добијеног имобилизата глюкозоизомеразе на DCM је 5,80 IU/ml имобилизата, а на SDCM је 4,68 IU/ml. У раду су дискутовани и утицаји примењених метода имобилизације на термичку стабилност добивених препарата.

(Примљено 16. јула 1982.)

REFERENCES

1. C. Huitron, J. Limon—Lason, *Biotechnol. Bioeng.* **20**, 1377 (1978)
2. Wen—Pin Chen, *Process Biochem.* **15**, 36 (1980)
3. G. W. Strandberg, K. L. Smiley, *Biotechnol. Bioeng.* **14**, 509 (1972)
4. N. B. Havewala, W. H. Pitcher, Jr., in „*Enzyme Engineering*“, E. K. Pye and L. B. Wingard, Eds., Plenum, Press, New York 1974, Vol. 2, p. 315
5. S. Giovenco, F. Morisi, P. Pansolli, *FEBS Lett.* **36**, 57 (1973)
6. N. Tsumura, M. Ishikawa, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **14**, 539 (1967)
7. Đ. Petrović, B. Barl, A. Gelineo, V. Vandel, M. Milosavljević, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 000 (1982)
8. T. Kasumi, K. Kawashima, N. Tsumura, *J. Ferment. Technol.* **52**, 321 (1974)
9. V. Vandel, B. Barl, A. Gelineo, M. Milosavljević, V. Đermanović, Đ. Petrović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 75 (1981)
10. Gibb R. P. Thomas, „*Optical Methods of Chemical Analysis*“, McGraw—Hill, New York 1942.

DEUTERIUM—INDUCED ^{13}C NMR ISOTOPE SHIFTS FOR SIGNAL
ASSIGNMENT AND DETERMINATION OF THE DEUTERIATION SITE
IN 2-DECANONE AND CYCLOPENTADECANONE

DRAGOSLAV JEREMIĆ*, SLOBODAN MILOSAVLJEVIĆ, MIHAİLO Lj. MIHAİLOVIĆ

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, and Institute of Chemistry,
Technology and Metallurgy, Belgrade*

and

RENÉ RICHARZ

*Varian AG, NMR Applications Laboratory, Steinhäuserstrasse,
CH-6300 Zug, Switzerland*

(Received 14 September 1982)

Deuterium-induced ^{13}C isotope shifts in ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of mono-deuteriated ketones formed in the lead tetraacetate oxidation of $[2-^2\text{H}_1]$ -2-decanol and $[1-^2\text{H}_1]$ cyclopentadecanol (together with the ^{13}C NMR data concerning specifically labelled 2-decanone and cyclopentadecanone), enabled unambiguous spectral assignment and determination of the deuteration site which was found to be C(8) in both cases (*i. e.* C-6 in 2-decanone and C-5 in cyclopentadecanone).

As far as determination of deuteration site(s) is concerned, a problem very often encountered in mechanistic studies, ^{13}C NMR spectroscopy lends itself as a method of choice, since the ^{13}C chemical shifts are susceptible to deuterium labelling. This was demonstrated in our previous studies concerning medium-sized cycloalkanones (*i. e.* cyclooctanone,¹ cyclodecanone² and cyclododecanone³) obtained upon oxidation of the corresponding $[1-^2\text{H}_1]$ cycloalkanols with lead tetraacetate (LTA) in benzene under thermal (80°) and photolytic (UV irradiation, 20°) conditions. Thus, deuterium-induced ^{13}C isotope shifts (across one and more bonds) as well as ^{13}C — ^2H couplings (observed in some cases) revealed the presence of the $[5-^2\text{H}_1]$ -isotopomer in cyclooctanone and a mixture of $[5-^2\text{H}_1]$ - and $[6-^2\text{H}_1]$ -isotopomers in cyclodecanone (in a ratio of *ca.* 1.2:1) and cyclododecanone (in a ratio varying from *ca.* 3:1 to 4:1). Moreover, the incremental ^{13}C chemical shifts observed upon replacement of a proton by a deuteron, gave line assignments which are not otherwise obtainable.

As a continuation of this work, in order to assess whether the formation of monodeuteriated ketones in the lead tetraacetate reaction of secondary α -deuterioalcohols involving 1,5— and 1,6— ^2H shifts from α -carbon represents an exclusive feature of medium-sized rings, the LTA oxidations of an open-chain

* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Science, Studentski trg 16, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

analogue, *i. e.* 2-monodeuterio-2-decanol, as well as of a large-ring cycloalkanol, *i. e.* 1-monodeuteriocyclopentadecanol, were carried out in benzene under thermal (80°) and photolytic (UV irradiation, 20°) conditions.

As expected on the basis of previous results⁴ concerning various aliphatic secondary alcohols, the LTA oxidation of α -monodeuteriated 2-decanol and cyclopentadecanol afforded the corresponding ketones in very low yield (1.5–3%). The mass spectra of 2-decanone, isolated by preparative GLC, revealed a low percentage of monodeuteriated species (*i. e.* 18 and 20% in the thermal and photolytic reaction, respectively). At the same time, the ketonic product from the LTA oxidation of monodeuteriated cyclopentadecanol (also isolated using preparative GLC and studied by mass spectrometry) contained the monodeuteriated ketone in percentages (*i. e.* 42 and 67% in the thermal and photolytic reactions, respectively) comparable to those observed in the previously studied medium-sized cycloalkanes^{1–3}. Although the fragmentation patterns (under electron impact) of the open-chain aliphatic ketones are very well known,⁵ the low percentage of monodeuteriated isotopomer(s) in 2-decanone did not allow an unambiguous mass spectrometric assignment of deuteration site(s). However, it should also be noted that the absence of deuterium in m/z 58 (obtained via McLafferty rearrangement) and m/z 85 (C_5H_9O) excluded, almost with certainty, C-1, C-3, C-4 and C-5 as sites bearing a deuteron. At the same time, the complexity of the fragmentation pattern concerning cyclopentadecanone did not enable any conclusion regarding the position(s) of the label.

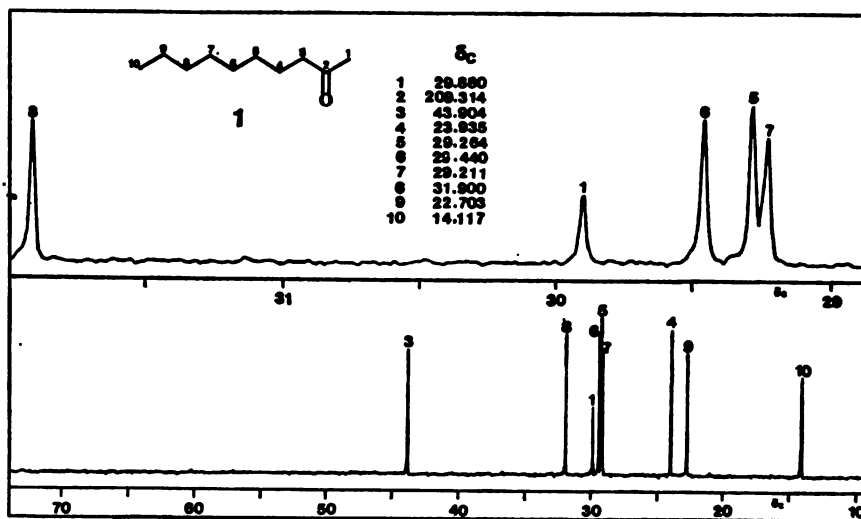


Fig. 1. 50.3 MHz proton noise-decoupled ^{13}C NMR spectrum ($CDCl_3$) of 2-decanone (carbonyl resonance not shown; the reported chemical shift, *i. e.* δ 209.314 ppm, measured on a Varian XL-100 apparatus operating at 25.2 MHz).

In the $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectrum of the reference nondeuteriated² 2-decanone (1) most signals, except three lines at δ_C 29.440, 29.264 and 29.211 ppm originating from the framework C(5)–C(6)–C(7), were easily assigned on the basis of chemical shifts (see Fig. 1). At the same time, in the $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectra of 2-decanone formed in the LTA reactions (containing 1 + monodeuteriated species 2) two

of these non-assigned carbons (*i. e.* the pair of close lines at δ_{C} 29.264 and 29.211 ppm) exhibited in **2** almost equal upfield shifts of *ca.* $\Delta\delta_{\text{C}} - 0.100$ ppm, corresponding to geminal isotope shifts¹⁻³ (Fig. 2, C-5a and C-7a). A careful inspection

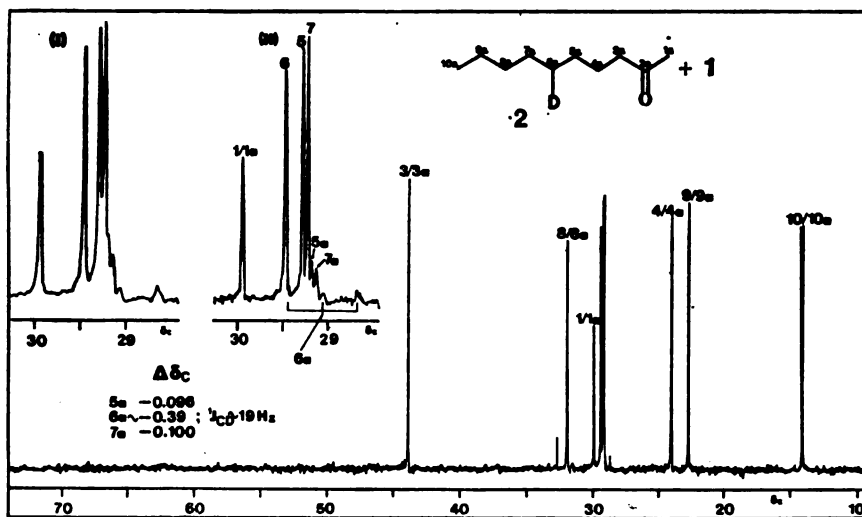


Fig. 2. 50.3 MHz proton noise-decoupled ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) of 2-decanone 20% monodeuteriated, from the LTA photolytic reaction of [2- $^3\text{H}_1$ -2]-decanol (carbonyl resonance not measured). 2-Decanone, 18% monodeuteriated, from the LTA thermal reaction exhibited the same spectrum (not shown). (I) Sensitivity enhanced; (II) Resolution enhanced.

of this spectral region revealed a weak 1:1:1 triplet ($1J_{\text{CD}} \approx 19$ Hz) shifted by *ca.* $\Delta\delta_{\text{C}} - 0.390$ ppm from the original position. This, together with the observed deuterium-induced ^{13}C geminal isotope shifts, enabled assignment of C-6 and also designation of this δ -carbon as the only deuteriation site (C-6a in **2**). Whereas the problem concerning evaluation of the deuteriation site was thus already solved, the distinguishing of C-5 and C-7 lines was not possible at this stage. In order to assign these signals and at the same time gain additional proof regarding the position of the label in **2**, the specifically γ -labelled ketone **3** (*i. e.* 5-monodeuterio-2-decanone) was prepared. In the ^{13}C spectrum of **3** (diluted to *ca.* 55% by addition of the protio compound **1**)* two lines of the 1:1:1 triplet ($1J_{\text{CD}} \approx 19$ Hz) originating from the deuteriated carbon (Fig. 3, C-5b) could be readily recognized. Among the chemical shift differences measured between the triplet and the non-assigned C-5 and C-7 lines originating from **1** (*i. e.* $\Delta\delta_{\text{C}} - 0.416$ and -0.359 ppm), the bigger one fits much better to the previously observed one-bond isotope shifts concerning carbons remote from the carbonyl group ($\Delta\delta_{\text{C}}$ ranging from -0.39 to -0.44 ppm)^{1-3,8}, thus indicating the assignment of δ_{C} 29.264 and 29.211 ppm to C-5 and C-7 respectively. This is also supported by the occurrence of a line (Fig. 3 C-7b) shifted to higher field from the original value (δ_{C} 29.211 ppm in **1**) by the extent of $\Delta\delta_{\text{C}} - 0.025$ ppm, corresponding to the pre-

* The presence of the protio isotopomer is essential for measurement of small effects such as deuterium-induced ^{13}C isotope shifts across one and more bonds (ranging from *ca.* 0.1 to 0.02 ppm).

viously observed vicinal isotope shifts¹⁻³. It should be noted in addition, that the above assignment of C-4 and C-6 is also supported by the upfield shifts ($\Delta\delta_C \approx -0.100$ ppm) of these lines in **3**, which correspond to the influence of the geminal deuterium. Moreover, the signals originating from C-4b and C-6b (in **3**) are somewhat broadened, which is due to the unresolved geminal ^{13}C - ^2H coupling.

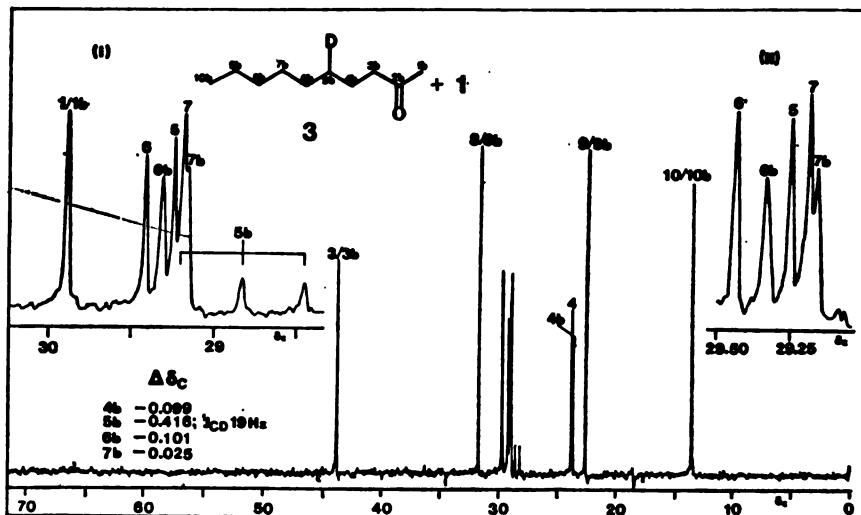


Fig. 3. 50.3 MHz proton noise-decoupled ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) of [5- $^2\text{H}_1$]-2-decanone, 55% monodeuteriated (carbonyl resonance not measured). (I) Sensitivity enhanced; (II) Resolution enhanced.

Contrary to the situation encountered with 2-decanone in the ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of nondeuteriated cyclopentadecanone (**4**) only signals originating from C-1, C-2 and C-3 could be assigned on the basis of characteristic chemical shifts (Fig. 4). The remaining five carbons gave rise to very close lines in the range of δ_C 26.3 to 27.7 ppm. This prompted the application of a method of specific deuteration (*i. e.* the preparation of the easily available 2,2,15,15-tetra-deuterio derivative **5**) for signal assignment. Similarly to the previously studied cyclododecanone³, the extensive α -deuteration in **5** enabled identification of the C-4 signal (δ_C 27.619 ppm), which exhibited a vicinal isotope shift of $\Delta\delta_C -0.053$ ppm (Fig. 5, C-4c). At the same time, an additional proof for the proposed assignment of C-3 was obtained on the basis of the geminal isotope shift ($\Delta\delta_C -0.143$ ppm) exhibited by this carbon in **5** (Fig. 5, C-3c). As expected, the α -carbons in **5** (Fig. 5, C-2c) gave rise to a quintet ($\Delta\delta_C -0.696$ ppm, $1/J_{\text{CD}} \approx 19$ Hz). The occurrence of two new lines in the spectra (Fig. 6) of the LTA ketonic products (containing **4** + the unknown monodeuteriated isotopomer **6**), almost equally shifted upfield from the original ones (one of them already assigned as C-4) by the value ($\Delta\delta_C$ ca. -0.09) corresponding to the geminal isotope shifts, indicated C-5 as the exclusive deuteration site and at the same time enabled identification of the C-6 signal (δ_C 26.776). It is noteworthy that the ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the same LTA ketonic mixtures (**4** + **6**) in the presence of $\text{Eu}(\text{fod})_3$, which caused much better separation of the signals also revealed only two carbons (*i. e.*

C-4d and C-6d) exhibiting geminal isotope shifts, thus confirming the former conclusion regarding C-5 as the only deuteration site. The 1:1:1 triplet due to C-5d, which is almost completely masked, could be associated with a weak line (δ_{C} ca. 26.0 ppm) observed in the spectrum of 6. The assignment of the remaining

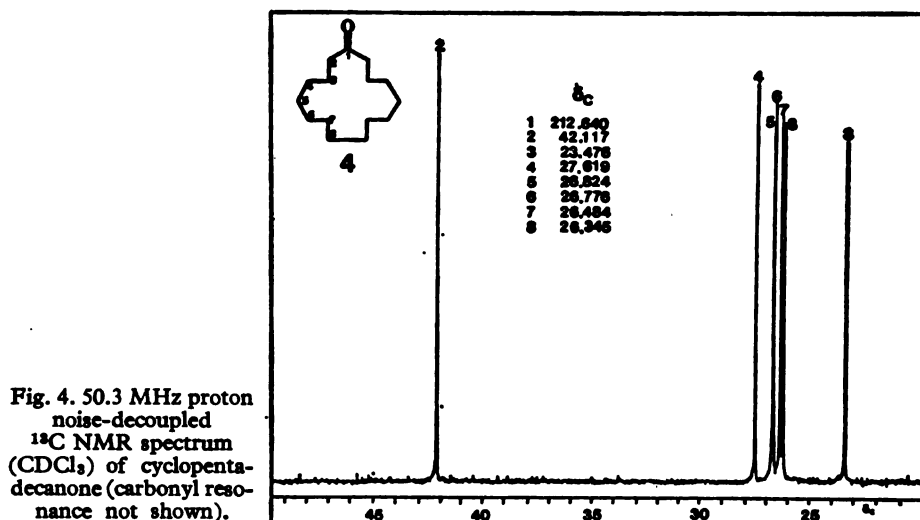


Fig. 4. 50.3 MHz proton noise-decoupled ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) of cyclopentadecanone (carbonyl resonance not shown).

two lines at δ_{C} 26.484 and 26.345 ppm to C-7 and C-8, respectively, is based on the occurrence of a shoulder on the low-field line ascribed to C-7d on the basis of the shift ($\Delta\delta_{\text{C}} = 0.013$ ppm) corresponding to the effect of the vicinal deuteron. The same upfield displacement was also observed for C-3d in 6.

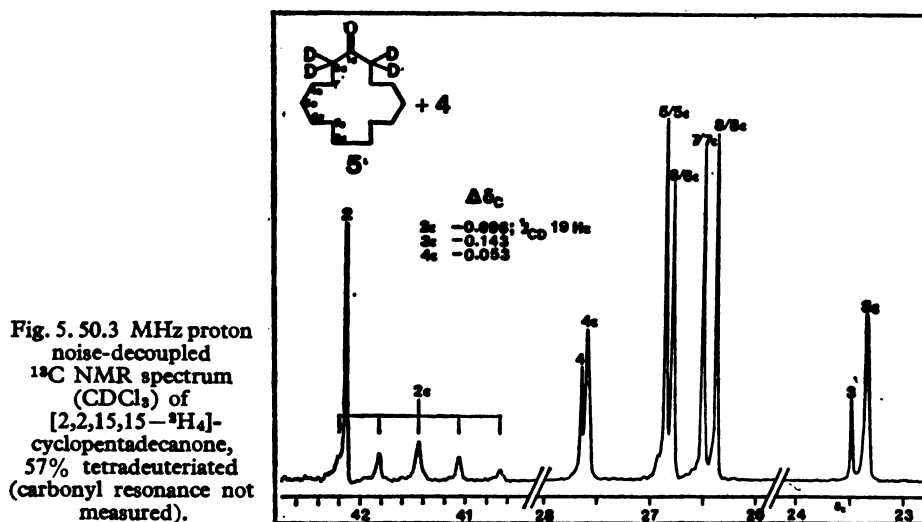


Fig. 5. 50.3 MHz proton noise-decoupled ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) of [2,2,15,15- $^2\text{H}_4$]-cyclopentadecanone, 57% tetradeuterated (carbonyl resonance not measured).

Thus, in conclusion, it can be stated that in the LTA oxidations of both the α -monodeuterio acyclic 2-decanol and large-ring cyclopentadecanol the resulting deuterium containing ketone products (2-decanone and cyclopentadecanone, re-

spectively) are labelled only at one and the same site, namely at the C(δ) carbon atom. As mentioned above, the same was previously found to be true for the cyclo-octanone case¹, whereas in the LTA medium-sized ketone products cyclodecanone² and cyclododecanone³ deuterium is located at both the C(δ) and C(ϵ) positions.

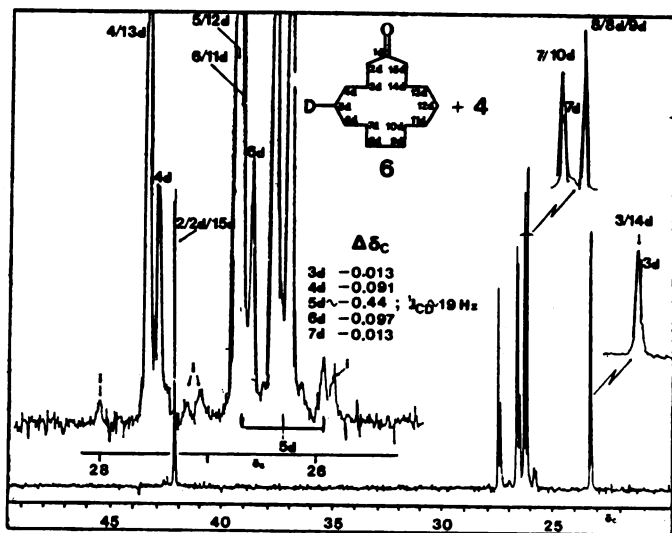


Fig. 6. 50.3 MHz proton noise-decoupled ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) of cyclopentadecanone, 67% monodeuteriated, from the LTA photolytic reaction of $[1-^3\text{H}_1]$ -cyclopentadecanol (carbonyl resonance not measured). Cyclopentadecanone, 42% monodeuteriated, from the LTA thermal reaction exhibited the same spectrum (not shown). i = impurity

It is also noteworthy that the reported ^{13}C NMR spectral assignment concerning cyclopentadecanone (based on the deuterium-induced shifts) is different than that previously published⁷.

Acknowledgements — The authors from Yugoslavia are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support

EXPERIMENTAL

The starting $[2-^3\text{H}_1]$ -2-decanol and $[1-^3\text{H}_1]$ -cyclopentadecanol were prepared by lithium aluminium deuteride reduction of the corresponding ketones in ether, in the usual way.

The thermal (80°) and UV-photolytic (20°) lead tetraacetate oxidations of the monodeuteriated alcohols were carried out (in benzene) according to the general procedures described previously^{4*}. The ketonic products were isolated using preparative GLC (Varian Aerograph Model 920, TCD), under the following conditions: 2-decanone (10% Carbowax 20 M on Chromosorb P, 60–80 mesh, length 2 m, i. d. 0.6 cm, 140°, H_2), and cyclopentadecanone (10% XE – 60 on Chromosorb W, 60–80 mesh, length 2 m, i. d. 0.6 cm, 200°, H_2); the purified cyclopentadecanone was rechromatographed on the same column at 150°. The percentage of monodeuteriated species was determined by mass spectrometry using a Varian MAT CH-5 apparatus.

The reference $[5-^3\text{H}_1]$ -2-decanone (compound **3**) was prepared by Grignard condensation⁸ of 2,2-ethylenedioxy-4-bromobutane (obtained in three steps starting from ethyl acetoacetate)⁹ with *n*-hexanal in THF, which afforded 2,2-ethylenedioxydecan-5-ol. Tosylation of this compound by standard procedure (*p*-TsCl/pyridine, 0°) followed by reduction of the tosylate with LiAlD_4 in ether,¹⁰ and subsequent acid hydrolysis (6 mol/dm³ HCl in ethanol) of the protective group, yielded **3** with a high isotopic purity ($\geq 98\%$ d_1 , according to MS). Compound **3** was purified by preparative GLC (same conditions as above) and diluted to ca. 55% by addition of the protio isotopomer.

* The chemistry of these reactions will be discussed elsewhere.

The reference [2,2,15,15- $^2\text{H}_4$] cyclopentadecanone (8) was prepared by deuteration of cyclopentadecanone with $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ in dioxane, according to literature procedure¹¹. The resulting tetradeuterio ketone 8 was diluted to ca. 57% with the protio isotopomer.

The ^{13}C NMR spectra of all samples were run in the proton noise-decoupled mode at 50.3 MHz on a Varian XL-200 spectrometer. The samples were dissolved in CDCl_3 and the spectra measured in a 5 mm broadband probe at room temperature. The chemical shifts are referenced to internal TMS. The spectra of all 2-decanone samples were run under the same experimental conditions: spectral width 5998.8 Hz; acquisition time, 2.7 s; pulse width, 5.0 μs ; number of data points 32000. The spectra of cyclopentadecanone (4) and the LTA ketonic product (4 + 6) were measured under the following conditions; spectral width, 5000.0 Hz; acquisition time, 3.2 s; pulse width, 13 μs ; number of data points 32000. The spectrum of the tetradeuterio cyclopentadecanone (8), apart from the pulse width (7 μs), was run under the same experimental conditions as 4 and 4 + 6.

ИЗВОД

ПРИМЕНА ^{13}C NMR ИЗОТОПНИХ ПОМЕРАЊА ИНДУКОВАНИХ ДЕУТЕРИЈУМОМ ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЈУ ^{13}C NMR СИГНАЛА И ОДРЕЂИВАЊЕ ПОЛОЖАЈА ДЕУТЕРИЈУМА У 2-ДЕКАНОНУ И ЦИКЛОПЕНТАДЕКАНОНУ

ДРАГОСЛАВ ЈЕРЕМИЋ, СЛОБОДАН МИЛОСАВЉЕВИЋ, МИХАИЛО Љ. МИХАИЛОВИЋ

*Хемијски институт Природно-математичког факултета Универзитета у Београду
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

и

RENÉ RICHARZ

Лабораторија за примену NMR-а, Варан А. Д., Цуг, Швајцарска

Изотопна ^{13}C померања индукована деутеријумом а измерена у $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR спектрима монодеутерисаних кетона насталих у олово-тетраацетатним оксидацијама [2- $^3\text{H}_1$]-2-деканолу и [1- $^3\text{H}_1$]-циклопентадеканолу (заједно са индукованим ^{13}C померањима у спектрима специфично деутерисаних 2-деканона и циклопентадеканона), омогућила су идентификацију свих ^{13}C NMR сигнала у спектрима ових кетона. Поред тога, недвосмислено је доказано да се деутеријум код оба монодеутерисана кетона (из оловотетраацетатне реакције) налази на C(8), то јест на C(6) у 2-деканону и C(5) у циклопентадеканону.

(Примљено 14. септембра 1982.)

REFERENCES

1. D. Jeremić, S. Milosavljević, M. Lj. Mihailović, F. W. Wehrli, *Org. Magn. Resonance* **17**, 299 (1981)
2. F. W. Wehrli, D. Jeremić, M. Lj. Mihailović, S. Milosavljević, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 302 (1978)
3. D. Jeremić, S. Milosavljević, M. Lj. Mihailović, *Tetrahedron* in press (1982)
4. M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, *Synthesis* 209 (1970), and references therein
5. a) A. N. H. Yeo, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3582 (1969);
b) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco 1964, pp. 6–26
6. A. P. Tulloch, M. Mazurek, *J. Chem. Soc. Chem. Comm* 692 (1973)
7. *Sadtler Standard Spectra*, 455C (1976)
8. G. Büchi, H. Wüest, *J. Org. Chem.* **34**, 1122 (1969)
9. B. V. Burger, M. le Roux, C. F. Garbers, H. S. C. Spies, R. G. Bigalke, K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, V. Christ, K. H. Maurer, *Z. Naturforsch.* **31c**, 21 (1976)
10. H. Schmid, P. Karrer, *Helv. Chem. Acta* **32**, 1371 (1949)
11. E. Lund, H. Budzikiewicz, J. M. Wilson, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1528 (1963).

TOCOPHEROLS IN SOME VEGETABLE OILS

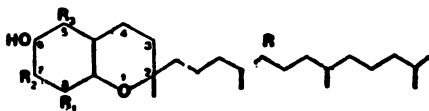
MILAN BASTIĆ*, LJUBICA BASTIĆ and JOVAN A. JOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, and Yugoslav Institute of Meat Technology, Belgrade, Yugoslavia

(Received 14 September 1982)

In our previous papers¹⁻⁵ we examined the unsaponifiables as well as fractions of sterols, 4-methylsterols, triterpene and aliphatic alcohols and hydrocarbons of certain domestic vegetable oils. This work is the continuation of the examinations of the compositions and characteristics of unsaponifiables of vegetable oils. Tocopherol fractions separated by thin-layer chromatography from the unsaponifiables of sunflower, rapeseed, pumpkin, olive and soybean oils were analysed by gas-liquid chromatography on a glass capillary column which enabled the complete separation of β - and γ -tocopherol. In sunflower oil four of the tocopherols (α , β , γ and δ) were identified with α -tocopherol as a dominating constituent. The content of β -tocopherol is about 3 times higher than that of γ -tocopherol. The rapeseed oil contains γ - and β -tocopherol in the ratio of 9 to 1 respectively and only a trace of α -tocopherol. Olive oil has the smallest content of tocopherols represented only by β - and a small amount of α -tocopherol. In the pumpkin seed oil δ -tocopherol is dominating and β -tocopherol is absent. As in the case of the sunflower oil all four of the tocopherols were found in the soybean oil too this time with γ -tocopherol having the highest content.

Tocopherols are derivatives of benzo-hydropyran or chroman which, in the position 6, contains a hydroxyl group and in the position 2 a methyl group and the side chain R.



The structure and content of tocopherols have been examined in many oils and foodstuffs⁶⁻¹⁴. Among the constituents of vegetable oils, tocopherols are very important due to their biological and antioxidative activity. Relatively high content of tocopherols in vegetable oils explains partially their stability. All natural tocopherols originate from plants where they are concentrated primarily in the seed. The unsaponifiables of the majority of vegetable oils contain tocopherols in different concentrations. In the present study, the tocopherol fractions of the unsaponifiables of sunflower, rapeseed, pumpkin seed, olive and soybean oils were investigated by thin-layer chromatography and gas-liquid chromatography with a glass capillary column.

* Address for correspondence: Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

Tocopherols (α , β , γ and δ) were identified by being compared with authentic samples (standards).

The following trivial names are used in this paper: α -tocopherol (5,7,8-trimethyltolcol), β -tocopherol (5,8-dimethyltolcol), γ -tocopherol (7,8-dimethyltolcol), δ -tocopherol (8-methyltolcol).

EXPERIMENTAL

The material and experimental procedures (saponification, thin-layer chromatography, gas-liquid chromatography) were identical to those described in the previous papers¹⁻⁵. The content of total tocopherols was determined by the method according to Emmery-Engel, modified by Flanzy-Dibois¹⁸.

Thin-layer chromatography. The unsaponifiables were fractionated on 20×20 cm plates coated with an alkaline modification (0.2 mol/dm³ KOH) of Silica Gel G and developed with a hexane - diethyl ether mixture (1:1) and the visualization was realized with the Emmery-Engel mixture. For the separation of tocopherols from the mixture the following development systems were used: cyclohexane - diethyl ether (80:20)¹⁶, chloroform, methanol - benzene (10:9)¹⁷, cyclohexane - *n*-hexane - isopropyl ether - NH₄OH (40:40:20:2)¹⁸, and petrol ether - diethyl ether (1:1).

For the visualization the following mixtures were used: H₂SO₄ (50%), SbCl₄ (20%), 2,7-dichlorofluoresceine (0.2%), the Emmery-Engel mixture and the mixture for tocopherols (ethanol solution of phosphomolybdic acid, 2,7-dichlorofluoresceine, aqueous ammonia)¹⁸. Among the systems for the separation of β -tocopherols from γ -tocopherols in the mixture, the system cyclohexane - *n*-hexane - isopropyl ether - NH₄OH (40:40:20:2) proved to be the best one¹⁸.

Gas-liquid chromatography. It was performed on a 2101 Ac Carlo-Erba instrument with a glass capillary column of 40×0.3 mm ID, coated with SE-30, programmed at 3° min from 220-300°, with He as a carrier gas (1.5 ml/min) and with a flame ionization detector (H₂-10 ml/min, air - 30 ml/min).

An authentic mixture consisting of α , β , γ and δ -tocopherol (Distilled Mixed Tocopherols Concentrate N. F. Type 4-50 DPI) was supplied by Distillation Products Industries, Division of Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y. USA. α -Tocopherol was supplied by Fluka AG Chemische Fabrik, Buchs, Switzerland.

RESULTS

The content of total tocopherols as well as the contents of individual tocopherols in the examined oils are presented in the Table. Gas chromatograms of tocopherol fractions of sunflower, rapeseed, olive, pumpkin seed and soybean oils are presented in Figures 1,2,3,4 and 5 respectively. For the separation of the mixture of tocopherols by thin-layer chromatography, different systems for development and visualization were used (see experimental part), whereby separation of β -tocopherol from γ -tocopherol represented a special difficulty. Both dimethyl tocols were successfully separated by gas-liquid chromatography.

The results obtained for the total content of tocopherols are in compliance with the literature data. Namely, it is reported that the content of total tocopherols for sunflower oil ranges from 50 to 94 mg/100 g, for rapeseed oil about 70 mg/100 g, for olive oil from 7 to 30 mg/100 g, for pumpkin seed oil from 65 to 90 mg/100 g and for soybean oil from 90 to 220 mg/100 g^{6,19-22}.

However, the compositions of the tocopherol fractions of examined oils differ partly from the published data⁶.

TABLE. Contents of tocopherols in investigated oils

Oil	Total tocopherols mg/100 g of oil	Content of total tocopherols (%) [*]	Content of individual tocopherols (%) ^{**}			
			α	β	γ	δ
Sunflower	70	3	90	7	2	1
Rapeseed	62	2	traces	10	90	—
Olive	12	1	5	95	—	—
Pumpkin seed	80	2	5	—	10	85
Soybean	105	4	7	10	80	3

* The content is given in relation to the unsaponifiables.

** The contents are obtained by reducing the peak areas of identified tocopherols on the gas chromatogram to 100%.

The sunflower oil contains four of the tocopherols (α , β , γ and δ) with α -tocopherol dominating (90% of four tocopherols).

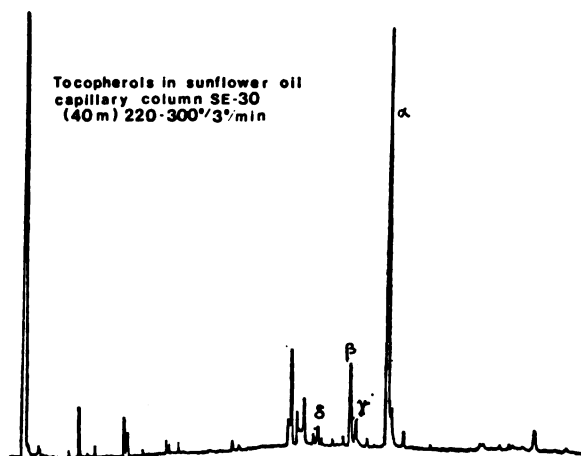


Fig. 1. Gas chromatogram of tocopherols in sunflower oil

Figure 1 shows that β - and γ -tocopherol are successfully separated. The higher content of β -tocopherol agrees with the findings of Prevot and Mordret²⁴. Juiller⁶ has reported however, that the content of γ -tocopherol amounted to 14.5% in the tocopherol fraction of sunflower oil, with no β -tocopherol found. This was probably due to unsuccessful separation of β - and γ -tocopherol, whose sum was erroneously ascribed to γ -tocopherol²³.

The main identified tocopherols in the rapeseed oil (see Fig. 2) were γ -tocopherol and β -tocopherol (90% and 10% respectively). α -Tocopherol was found in traces whereas δ -tocopherol was not identified.

A number of authors^{6,23,25-27} reported that α -tocopherol is the most abundant tocopherol in olive oil. Some authors proved the presence of γ -tocopherol as well^{23,25,27}. We found, however, a high content of β -tocopherol (95%) and a small content of α -tocopherol (5%). We were not able to identify γ - and δ -tocopherol in the olive oil.

There are only a few literature data on the composition of the tocopherol fraction of pumpkin seed oil¹⁹. We identified in it δ -, γ - and α -tocopherol (85%, 10% and 5% respectively). The high content of δ - and γ -tocopherol, which are

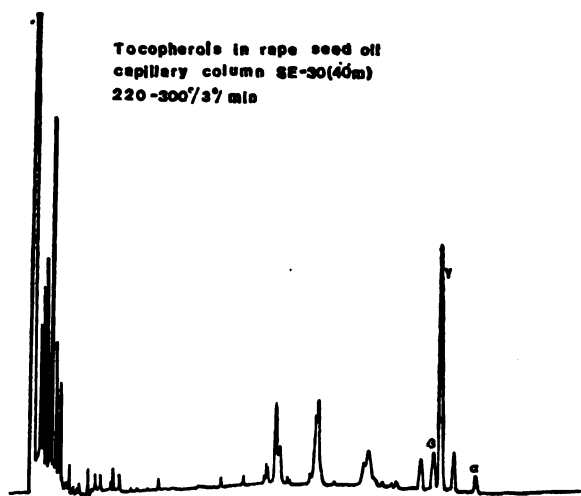


Fig. 2. Gas chromatogram of tocopherols in rapeseed oil

known as good antioxidants, could be the reason for the long-term stability of pumpkin seed oil.

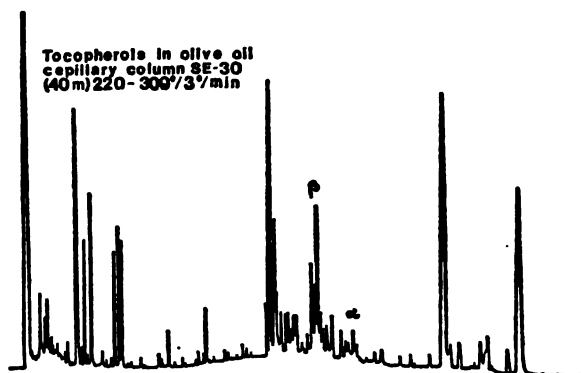


Fig. 3. Gas chromatogram of tocopherols in olive oil

According to literature data^{6,23,25} the soybean oil contains α -, γ - and δ -tocopherol. We identified all of the four tocopherols (α -, β -, γ - and δ -) with the γ -tocopherol dominating.

The gas chromatograms of examined oils showed a high number of components which we did not identify. They are probably tocotrienols and tocopherol-polymers.

DISCUSSION

Analysis of tocopherol fractions by gas-liquid chromatography on a glass capillary column enabled a determination of the contents of four of the tocopherols (α , β , γ and δ).

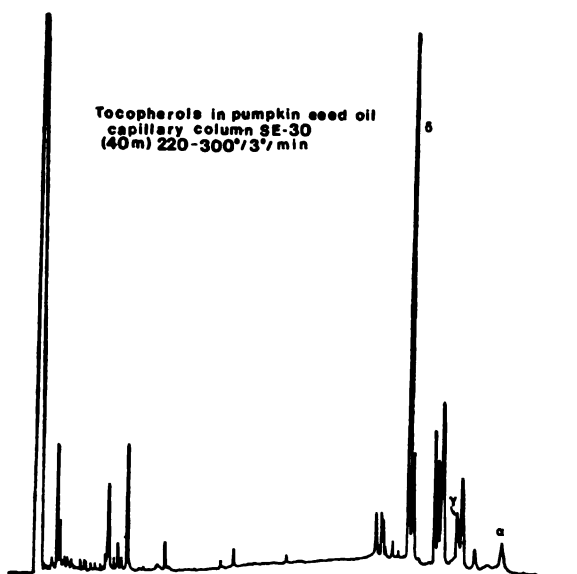


Fig. 4. Gas chromatogram of tocopherols in pumpkin oil

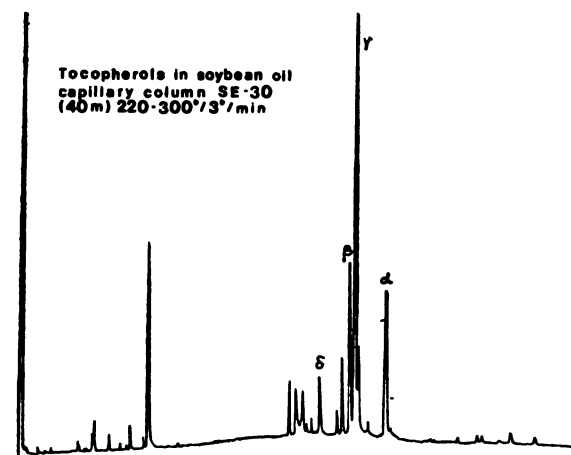


Fig. 5. Gas chromatogram of tocopherols in soybean oil

Alpha-, β -, γ - and δ -tocopherols were identified in sunflower and soybean oil with α - and γ -tocopherol dominating in both cases. Rapeseed oil showed a high content of γ -tocopherol, olive oil showed a high content of β -tocopherol and large quantities of tocotrienols and tocopherol-polymers, and pumpkin seed oil showed a high content of δ -tocopherol. The obtained results show that the composition of the tocopherol fraction of the examined oils is a characteristic of the examined oils which could be used for their identification. Also, the same

data may be an explanation of differences in long-term stabilities of the investigated oils.

Acknowledgement. The authors acknowledge the financial support of the Research Fund of the Socialist Republic of Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ТОКОФЕРОЛИ У НЕКИМ БИЉНИМ УЉИМА

МИЛАН БАСТИЋ, ЉУБИЦА БАСТИЋ и ЈОВАН А. ЈОВАНОВИЋ

Технолошко-технолошки факултет Универзитета у Београду и Југословенски институт за технологију меса, Београд

У нашим претходним радовима ¹⁻⁵ испитивали смо неосапуњиви део неких домаћих биљних уља, као и фракције стерола, 4-метилстерола тритерпенских и алифатичних алкохола и угљоводоника. Овај рад представља наставак испитивања састава и карактеристика неосапуњивог дела биљних уља. Токоферолне фракције издвојене помоћу хроматографије на танком слоју из неосапуњивог дела уља сунчокрета, репице, бундевске коштице, маслине и соје, анализиране су гасном хроматографијом. У токоферолним фракцијама испитиваних уља поред слободних токоферола присутни су и токотринеоли и полимери токоферола, чије структуре нису одређиване. Користећи стаклену капиларну колону постигнуто је потпуно раздвајање β и γ -токоферола. α -, β -, γ - и δ -токоферол идентификовани су у уљу сунчокрета и сојином уљу при чему у првом доминира α -токоферол, а у другом γ -токоферол. Уље репице показало је велики садржај γ -токоферола, уље маслине велики садржај β -токоферола и токотринеола и полимера, а уље бундевске коштице велики садржај δ -токоферола. Добијени резултати су показали да су састав, односно гасни хроматограм, токоферолне фракције карактеристике испитиваног уља и да се могу користити за његову идентификацију. Добијени резултати могу се, такође, користити и за објашњење различите брзине старења испитиваних уља, с обзиром на податак да у низу α -, β -, γ - и δ -токоферол антиоксидационо дејство расте.

(Примљено 14. септембра 1982)

REFERENCES

1. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, G. Spiteller, *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **54**, 525 (1977)
2. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, G. Spiteller, *Ibid.* **55**, 886 (1978)
3. M. Bastić, J. A. Jovanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 257 (1979)
4. J. A. Jovanović, M. Bastić, *Ibid.* **44**, 313 (1979)
5. M. Bastić, Lj. Bastić, J. A. Jovanović, *Ibid.* **44**, 619 (1979)
6. M. T. Juillet, *Fette Seifen Anstrichmittel* **15**, 101 (1974)
7. P. A. Sturm, R. M. Parkhurst, *Anal. Chem.* **38**, 1244 (1966)
8. C. K. Chow, H. K. Draper, A. S. Csalamy, *Anal. Biochem.* **32**, 81 (1969)
9. J. F. Pennock, F. W. Aemming, J. D. Kerr, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **17**, 542 (1964)
10. R. J. Dumphy, K. J. Wihltle, J. P. Pennock, *Biochem. Chloroplasts* **1**, 165 (1966)
11. E. Leerbeck, E. Sondergaard, H. Dam, *Acta Chem. Scand.* **21**, 2382 (1967)
12. J. Lars, G. Nilson, *Ibid.* **22**, 200 (1968)

13. M. Jacky, *Nahrung* **11**, 679 (1967)
14. W. Piort, L. Toth, N. Novaković, *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* **138**, 11 (1968)
15. M. Flanzy, P. Dubois, *Ann. Technol. Agri.* **3**, 67 (1964)
16. A. Seher, *Mikrochim. Acta* **2**, 308 (1961)
17. M. Bolliger, „*Dünnschicht-Chromatographie*“, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1967
18. H. G. Lovelady, *J. Chromatogr.* **78**, 449 (1973)
19. Lj. Bastić, *M. Sc. Thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade 1974
20. Z. P. Wolff, „*Manuel d'Analyse des Corps Gras*“, Azoulay, Paris 1968, p. 163
21. F. Mordret, *Rev. Franc. Corps Gras* **167**, 537 (1970)
22. B. Oštrić—Matijašević, J. Turkulov, M. Bobić, *Bilten biljna ulja i masti*, **IX**, 7 (1972)
23. H. T. Slover, *Lipids* **6**, 291 (1971)
24. A. F. Prevot, F. Mordret, *Rev. Franc. Corps Gras* **23**, 409 (1976)
25. T. Gutfinger, A. Lefan, *Lipids* **9**, 9 (1975)
26. J. Gracian, G. Arevalo, *Grasas Aceites (Seville)* **22**, 111 (1971)
27. A. Collakoglu, *Rev. Franc. Corps Gras* **13**, 261 (1966).

CORRELATION BETWEEN TOPOLOGICAL RESONANCE ENERGY AND SOME QUANTITATIVE PHYSICO — CHEMICAL PROPERTIES OF BENZENOID HYDROCARBONS¹

IVAN GUTMAN and ALEKSANDAR V. TEODOROVIĆ

Faculty of Science, University of Kragujevac, P. O. Box 60, YU-34001 Kragujevac, Yugoslavia

(Received 13 September 1982)

The correlation between some quantitative physico-chemical properties of benzenoid hydrocarbons and topological resonance energy (TRE) is examined. Such a correlation was found for the rate constant of the Diels—Alder reaction and frequency of the p band, but not for the first ionization potential. The applicability of the TRE model is compared to other resonance energy approaches.

The discovery of the topological resonance energy (TRE) concept^{2,3} was followed by a great number of theoretical investigations. These, however, were either concerned with the mathematical properties of TRE⁴, or discussed the relations between TRE and the (qualitative and not precisely defined) chemical stability of conjugated compounds⁵. No attempts to correlate TRE with (quantitative) measurable physico-chemical properties of conjugated molecules have been reported so far.

Since TRE is interpreted⁶ as the effect of cyclic conjugation on the thermodynamic stability of a compound, it would be natural to examine the relations between TRE and the enthalpy of formation. Unfortunately, in the present moment such an analysis is not possible, mainly because of the lack of relevant thermochemical data. Although almost 500 benzenoid hydrocarbons are known nowadays, the enthalpy of formation is available only for eleven compounds⁷.

Biermann and Schmidt⁸⁻¹¹ recently measured the kinetics of a Diels-Alder-type reaction of maleic anhydride with a great number of benzenoid hydrocarbons and reported the pertinent rate constants, k . These experimental data provide, for the first time, quantitative information on the relative reactivity of benzenoid systems.

The log k values were shown to correlate in a linear manner with various quantum chemical reactivity indices^{10,11}. In particular, such linear correlations were established between log k and ΔH_{SRE} , and between log k and ΔH_{RE} , where ΔH_{SRE} (resp. ΔH_{RE}) is the change of the Hess-Schaad resonance energy¹² (resp. the change of the Herndon resonance energy¹³) of the benzenoid system considered, in the course of the Diels-Alder addition reaction.

Hess and Schaad¹⁴ demonstrated an interesting and unexpected relation between resonance energy and the spectroscopic properties of benzenoid hydro-

carbons. Namely they showed that HSREPE, the Hess-Schaad resonance energy per electron, is a linear function of the frequency of the p band of the corresponding benzenoid molecule.

Finally, ionization potentials for a great number of benzenoid hydrocarbons became recently available¹⁵. Eilfeld and Schmidt¹⁵ discussed the relations between these ionization potentials and a number of theoretical reactivity indices.

RESULTS

We established the following results valid for benzenoid hydrocarbons.

(a) $\log k$ is linearly correlated with ΔTRE , where ΔTRE is the change of the topological resonance energy in the Diels-Alder reaction.

(b) TREPE, the topological resonance energy per electron, is linearly correlated with the frequency of the p band.

(c) Instead of HSREPE and TREPE it is better to use HSREPB and TREPB, the resonance energies per conjugated bond.

(d) The correlation between TREPB and the frequency of the p band is better for cata-condensed benzenoid hydrocarbons than for peri-condensed benzenoid hydrocarbons. The same is also true for HSREPB, HSREPE and TREPE.

(e) There is no correlation between TREPB, TREPE, HSREPB or HSREPE and ionization potential.

(f) The Hess-Schaad and Herndon resonance energies correlate slightly better with experimental facts than topological resonance energy.

COMPUTATION DETAILS AND DISCUSSION

The topological resonance energy has been calculated for a large number of benzenoid molecules¹⁶, using a computer program written and implemented by Mohar¹⁷. The following TRE values were used in the present study.

1. TRE's of compounds from Table II of ref. 8: 1) 0.273 2) 0.389 3) 0.546 4) 0.739 5) 0.688 6) 0.687 7) 1.041 8) 0.475 9) 0.643 10) 0.845 11) 0.807 12) 0.806 13) 1.004 14) 1.200 15) 0.553 16) 0.725 17) 0.929 18) 0.895 19) 0.895 20) 1.0975 21) 1.299 22) 0.630 23) 0.802 24) 1.006 25) 0.974 26) 1.382 27) 0.706 28) 0.879.

2. TRE's of compounds from Table I of ref. 9: 1) 0.835 2) 0.9795 3) 0.781 4) 0.946 5) 0.746 6) 0.907 8) 0.972 9) 0.954 10) 1.066 11) 1.006 12) 0.873 13) 1.038 16) 0.929 17) 1.024 19) 0.829 20) 0.913 23) 0.861 25) 0.952 27) 0.907.

3. TRE's of compounds from Table 1 of ref. 10: 1) 1.083 2) 1.145 3) 1.085 4) 1.032.

4. TRE's of compounds from Table II of ref. 14: 1) 0.273 2) 0.389 3) 0.502 4) 0.475 5) 0.546 6) 0.598 7) 0.553 8) 0.643 9) 0.688 10) 0.687 11) 0.739 12) 0.740 13) 0.791 14) 0.725 15) 0.630 16) 0.725 17) 0.807 18) 0.806 19) 0.781 20) 0.835 21) 0.833 22) 0.832 23) 0.853 24) 0.766 25) 0.815 26) 0.839 27) 0.8945 28) 0.947

29) 0.780 30) 0.802 31) 0.873 32) 0.972 33) 0.950 34) 0.9425 35) 0.936 36) 0.968
37) 0.848 38) 0.974 39) 1.022 40) 0.971.

Note that some benzenoid hydrocarbons studied by Biermann and Schmidt^{8,9} are the same as those considered by Hess and Schaad¹⁴. Compounds 1–7 from ref. 8 and compounds 1–2 from ref. 9 do not react with maleic anhydride; they were not considered in the study of the correlation between TRE and $\log k$. Compound 3 in ref. 14, i. e. biphenyl, is not a condensed benzenoid system and was therefore disregarded by us.

A least squares fitting based on the published^{8–11} k values and the above listed TRE's gives

$$\log k = 26.265 \Delta \text{TRE} - 4.091$$

with a correlation coefficient $\rho = 0.971$. The same data basis gives $\rho = 0.988$ for the Hess–Schaad resonance energy and $\rho = 0.991$ for the Herndon resonance energy.

Using the experimental data for the wave number $\tilde{\nu}$ of the p band¹⁴, the following regression lines were obtained:

$$\tilde{\nu} = (175.77 \text{ TREPE} - 3.745) \times 10^6 \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

$$\tilde{\nu} = (170.50 \text{ TREPB} - 2.619) \times 10^6 \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

with correlation coefficients $\rho = 0.880$ and 0.943 , respectively. Note the significant improvement of the correlation when TREPB is used instead of TREPE. (The analogous linear regression for HSREPE and HSREPB is somewhat better: $\rho = 0.956$ and 0.969 , respectively.)

The correlation line for cata-condensed hydrocarbons:

$$\tilde{\nu} = (516.98 \text{ TREPB} - 2.078) \times 10^6 \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

has a considerably high correlation coefficient $\rho = 0.980$, slightly better than in the case of HSREPB ($\rho = 0.979$). This finding indicates the existence of a (yet unknown) topological effect in peri-condensed benzenoid hydrocarbons, which influences the position of the p band and which is not taken into account in the TRE model.

The correlation between TRE and the first ionization potentials¹⁵ of benzenoid hydrocarbons is poor: $\rho = 0.62$ for TREPE and $\rho = 0.83$ for TREPB.

In all cases the use of TREPB and HSREPB instead of TREPE and HSREPE gave better, sometimes significantly better results. This observation strongly supports the previous suggestion¹⁸ that TRE should be „normalized“ by division with the number of conjugated bonds, rather than with the number of π -electrons.

The general conclusion of this work is that TRE is correlated with the same physico-chemical properties of benzenoid hydrocarbons as the Hess–Schaad resonance energy. In all cases, however, the Hess–Schaad and Herndon resonance energies are in better agreement with experimental data than TRE. Since, in addition, the Hess–Schaad and Herndon resonance energies are computed much easier^{12,13} than TRE, in practical applications the TRE method seems to be inferior to the methods of Hess and Schaad, and Herndon.

ИЗВОД

КОРЕЛАЦИЈА ИЗМЕЂУ ТОПОЛОШКЕ ЕНЕРГИЈЕ РЕЗОНАНЦИЈЕ И НЕКИХ
КВАНТИТАТИВНИХ ФИЗИЧКОХЕМИЈСКИХ ОСОБИНА БЕНЗЕНОИДНИХ
УГЉОВОДОНИКА

ИВАН ГУТМАН и АЛЕКСАНДАР В. ТЕОДОРОВИЋ

Природно-математички факултет Универзитета у Крагујевцу

Испитивана је корелација између неких квантитативних физичкохемијских особина бензеноидних угљоводоника и тополошке енергије резонанције (TRE). Таква корелација је нађена за константу брзине Diels-Alder-ове реакције и за фреквенцију ν траке, али не и за први јонизациони потенцијал. Примењивост TRE методе упоређена је са другим моделима за енергију резонанције.

(Примљено 13. септембра 1982)

REFERENCES

1. Paper XVIII in the series „*Topological properties of benzenoid systems*”. For paper XVII see: I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 453 (1982)
2. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2750 (1976)
3. I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *Ibid.* **99**, 1692 (1977)
4. See for example: I. Gutman, *Glasnik Hem. društva Beograd* **44**, 173 (1979); C. D. Godsil, I. Gutman, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* in press, and the references cited therein
5. See for example: P. Ilić, N. Trinajstić, *J. Org. Chem.* **45**, 1738 (1980)
6. I. Gutman, *Croat. Chem. Acta* **53**, 581 (1980); I. Gutman, O. E. Polansky, *Theoret. Chim. Acta* **60**, 203 (1981)
7. S. E. Stein, D. M. Golden, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **81**, 314 (1977)
8. D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3163 (1980)
9. D. Biermann, W. Schmidt, *Ibid.* **102**, 3173 (1980)
10. B. A. Hess, L. J. Schaad, W. C. Herndon, D. Biermann, W. Schmidt, *Tetrahedron* **37**, 2983 (1981)
11. D. Biermann, W. Schmidt, *Israel J. Chem.* **20**, 312 (1980)
12. B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 305 (1971)
13. W. C. Herndon, *Ibid.* **95**, 2404 (1973)
14. B. A. Hess, L. J. Schaad, *Ibid.* **93**, 2413 (1971)
15. P. Eilfeld, W. Schmidt, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **24**, 101 (1981)
16. See also: I. Gutman, S. Petrović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 459 (1981)
17. B. Mohar, N. Trinajstić, *J. Comput. Chem.* **3**, 28 (1982)
18. J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **50**, 3057 (1977); P. Ilić, B. Jerman—Blažić—Džonova, B. Mohar, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta* **52**, 35 (1979).

VAPOUR PRESSURE ISOTOPE EFFECT OF ACETALDEHYDE

LJUBICA T. PETKOVSKA, OLIVERA M. NEŠKOVIĆ and JOVAN D. PUPEZIN

*The Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, P. O. Box 522,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 14 September 1982)

The vapour pressure differences between CH_3CHO (p_1) and CH_3CDO (p_2), CD_3CDO (p_3) and CD_3CHO (p_4) were measured by differential capacitance manometry in the temperature range 203–290 K. The vapour pressure of CH_3CHO between 201 and 249 K was also determined. The vapour pressure of CH_3CHO can be expressed by the Antoine equation $\log(p_1/\text{Pa}) = 9.3915 - 1155.7/(243.62 + t/^\circ\text{C})$. The data of the vapour pressure differences show that the vapour pressures are in the sequence: $p_2 > p_3 > p_1 > p_4$. The equations representing vapour pressure ratios are: $\ln(p_2/p_1) = -3.849/T - 1865.75/T^2$, $\ln(p_3/p_1) = 5.159/T - 2964.41/T^2$, and $\ln(p_4/p_1) = 8.313/T - 1172.98/T^2$.

It is known that the vapour pressure isotope effects (VPIE) can be related to the molecular structure and intermolecular forces. Using the statistical theory of isotope effects in the condensed phase, it was possible to calculate VPIE for a great number of molecules in good agreement with the experimental data¹. However, quantitative interpretations of VPIE for more complex molecules which are associated in the liquid phase, were not so successful, particularly in the case of compounds which are associated in the liquid phase through hydrogen bond formation. Some of them, such as alcohols and amines, have been thoroughly investigated. Although aliphatic aldehydes are important chemical intermediates which also belong to the mentioned class of compounds, there are no data in the literature on the VPIE involving them. In this paper the results of the determination of the effects of deuterium substitution on the vapour pressure of acetaldehyde are presented.

EXPERIMENTAL

The vapour pressure of CH_3CHO and the vapour pressure differences: $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CH}_3\text{CDO}$, $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CD}_3\text{CDO}$ and $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CD}_3\text{CHO}$ were measured using the differential capacitance manometer apparatus described elsewhere². The vapour pressure measurements were done with a precision of 0.02 to 0.06% of the readings. The temperature was controlled to ± 0.005 K and was measured by a platinum resistance thermometer.

Acetaldehyde can easily be oxidized and polymerized in the presence of air and light. Because of that, measurements were made immediately after purification of commercial grade acetaldehyde by vacuum distillation. The purity of the samples was checked by the spectrophotometric method³. Deuteroacetaldehydes (from Merck) were 98 at. % in D, and were used without purification. Precautions were taken in preventing the samples to come in contact with air or to be exposed to light.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the vapour pressure measurements of acetaldehyde are summarized in Table I. The experimental data were weighted according to the best esti-

TABLE I. Vapour pressure of CH_3CHO

$T(\text{K})$	$p \times 10^{-3}$ (Pa)	$T(\text{K})$	$p \times 10^{-3}$ (Pa)	$T(\text{K})$	$p \times 10^{-3}$ (Pa)
200.86	4.419	217.99	18.17	232.71	50.51
204.17	5.949	220.54	21.90	237.70	69.14
204.79	6.277	222.23	24.79	239.23	75.95
206.63	7.345	222.63	25.51	242.12	90.23
208.36	8.499	227.80	36.55	243.35	96.92
209.67	9.464	227.95	36.89	244.35	102.78
212.66	12.052	227.99	37.00	247.57	123.45
213.65	13.034	231.50	46.75	248.91	132.98

mate of the experimental precision and are least squared to the Antoine equation $\log(p/\text{Pa}) = A - B/(C + t/^\circ\text{C})$, $A = 9.3915 \pm 0.0130$, $B = 1155.7 \pm 5.0$ and $C = 243.62 \pm 0.42$. The standard deviation of the calculated values of pressure is about $\pm 0.0002 \times p$.

The vapour pressure of acetaldehyde below 250 K has been determined by several authors^{4,5}. The data of Emeleus⁴ (176–273 K) are too high and are obviously erratic below 250 K. The agreement with the data given by Stull⁵ (192–293 K) is better, although they are about 15% lower than our data in the temperature range 200–250 K. For the temperatures from 250 to 290 K, the discrepancy between the published data^{5–7} and values calculated from our equation is less than 1%. This suggests the use of our equation with satisfactory precision in this temperature range too.

The heat of evaporation of CH_3CHO at 294.15 K has been calculated from dp/dT , given by our equation, and the second virial coefficient of CH_3CHO at this temperature⁸. The calculated value, 25.7 kJ mol⁻¹, is in agreement with the experimental value 25.71 kJ mol⁻¹.

TABLE II. Vapour pressure differences between CH_3CHO – CH_3CDO

$T(\text{K})$	$\Delta p \times 10^{-3}$ (Pa)	$-(\alpha-1) \times 10^4$	$T(\text{K})$	$\Delta p \times 10^{-3}$ (Pa)	$-(\alpha-1) \times 10^4$
202.63	0.3177	612	243.32	4.390	453
207.40	0.4613	588	246.42	5.131	444
210.38	0.5773	575	249.49	5.966	435
213.05	0.7002	564	251.34	6.526	430
216.16	0.8713	551	252.58	6.928	427
218.58	1.0238	540	257.16	8.553	415
220.78	1.1867	532	261.92	10.531	402
224.36	1.493	518	266.52	12.772	390
224.75	1.526	515	270.30	14.91	382
226.67	1.719	509	275.54	18.30	371
229.62	2.053	498	277.14	19.46	367
232.13	2.379	489	281.97	23.46	359
234.82	2.775	480	285.39	26.22	350
239.66	3.620	465	289.66	30.35	342

The vapour pressure differences, $\Delta p = p_H - p_D$, for $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CH}_3\text{CDO}$, $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CD}_3\text{CDO}$ and $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CD}_3\text{CHO}$ are presented in Tables II, III and IV, respectively. The VPIE, given as $\alpha - 1 = -\Delta p/p_H$, were calculated

 TABLE III. Vapour pressure differences between $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CD}_3\text{CDO}$

$T(\text{K})$	$\Delta p \times 10^{-2}$ (Pa)	$-(\alpha - 1) \times 10^4$	$T(\text{K})$	$\Delta p \times 10^{-2}$ (Pa)	$-(\alpha - 1) \times 10^4$
203.44	0.2472	443	236.90	1.976	300
206.43	0.3092	428	238.24	2.117	296
207.90	0.3444	421	240.72	2.394	288
208.88	0.3684	415	243.12	2.684	280
210.08	0.4009	409	245.57	3.013	273
211.18	0.4326	404	248.04	3.368	266
212.90	0.4812	397	251.13	3.857	259
214.31	0.5349	390	254.22	4.408	249
215.50	0.5782	384	257.48	5.037	240
218.12	0.6851	373	261.83	5.973	229
219.72	0.7566	366	266.68	7.186	218
220.39	0.7886	363	270.11	8.121	210
222.18	0.8771	355	273.09	8.931	202
224.54	1.0078	344	274.89	9.502	198
226.47	1.1251	337	277.99	10.559	192
229.12	1.3062	327	281.11	11.719	187
231.39	1.4785	319	283.72	12.755	182
232.59	1.5856	316	285.55	13.508	179
233.83	1.6859	310	287.38	14.292	176
235.18	1.812	306	289.99	15.525	172

 TABLE IV. Vapour pressure differences between $\text{CH}_3\text{CHO} - \text{CD}_3\text{CHO}$

$T(\text{K})$	$\Delta p \times 10^{-2}$ (Pa)	$(\alpha - 1) \times 10^4$	$T(\text{K})$	$\Delta p \times 10^{-2}$ (Pa)	$(\alpha - 1) \times 10^4$
217.81	0.2398	133	249.95	2.031	144
220.31	0.2877	133	251.83	2.252	144
222.10	0.3317	135	254.29	2.563	144
224.60	0.3966	135	256.37	2.870	145
227.07	0.4717	136	259.26	3.329	145
229.50	0.5657	138	261.89	3.790	145
230.68	0.6201	140	264.91	4.406	145
231.78	0.6557	140	266.98	4.865	145
232.84	0.7166	141	268.27	5.132	144
234.96	0.8142	140	269.51	5.439	144
237.50	0.9653	141	271.18	5.910	145
238.97	1.0568	141	273.02	6.366	144
241.32	1.2234	142	274.31	6.763	145
242.49	1.3149	143	276.24	7.342	144
243.86	1.4269	143	278.84	8.203	144
245.60	1.5724	142	281.21	9.078	144
247.55	1.7665	143	283.12	9.830	144
248.75	1.904	144	285.57	10.850	144
			288.83	12.360	143

from experimental isotopic vapour pressure differences and the vapour pressure of CH_3CHO . The dependence of $\alpha - 1$ on temperature for the investigated systems is shown in Fig. 1.

Because the samples were not isotopically pure, the observed Δp values were corrected assuming Raoult's law. The main impurities in the samples were: 2% CH_3CHO in CH_3CDO ; 6% CHD_2CHO in CD_3CHO ; 6% CHD_2CDO and

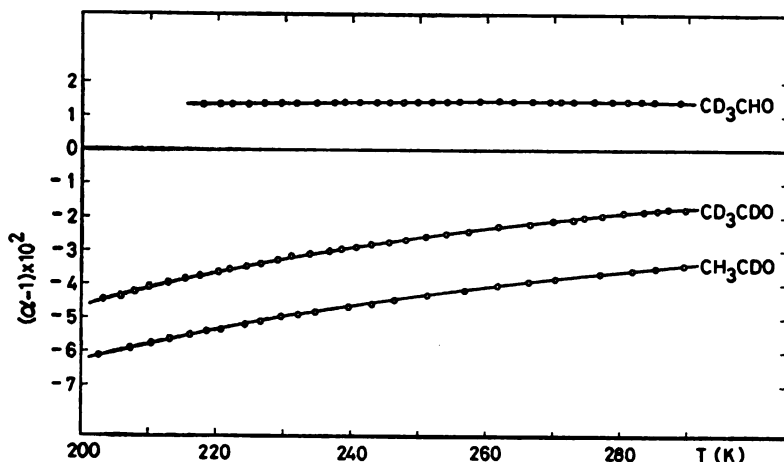


Fig. 1. Temperature dependence of the acetalddehyde VPIE. $\alpha = p_D/p_H$

2% CD_3CHO in CD_3CDO . After corrections were made, data were treated by least squares to the equation

$$\ln \alpha = A/T + B/T^2.$$

The values of the constants A and B , the standard deviations of these constants and the standard deviation of the calculated $\ln \alpha$ values are given in Table V.

TABLE V. Values of constants A and B and standard deviations

System with	A	B	σ_α
CH_3CDO	-3.849 ± 0.030	-1865.75 ± 6.92	2×10^{-5}
CD_3CDO	5.159 ± 0.037	-2964.41 ± 9.03	2×10^{-5}
CD_3CHO	8.313 ± 0.153	-1172.98 ± 36.33	6×10^{-5}

Zanetti and Sickman¹⁰ determined the vapour pressure of CD_3CDO at 273.15 K and found the value of 436 mbar in good agreement with our value of 435.1 mbar.

The results (Fig.1) show that deuterium substitution in the methyl group increases, and substitution in the CHO group decreases the vapour pressure of acetalddehyde. The vapour pressure of fully deuterated acetalddehyde is lower than the vapour pressure of CH_3CHO , but it is higher than the vapour pressure of CH_3CDO , which indicates a prevalent influence of deuterium substitution in the CHO group. Even more, the results show that these two effects are approxi-

mately additive, meaning that within 0.5% $p(\text{CD}_3\text{CDO})/p(\text{CH}_3\text{CDO}) = p(\text{CD}_3\text{CHO})/p(\text{CH}_3\text{CHO})$. This type of behaviour has been found for some other compounds, which are associated in the liquid phase through hydrogen bond formation. In all cases, D substitution in the group forming the hydrogen bond has a normal VPTE ($p_H > p_D$), while D substitution in the group which is not taking part in the hydrogen bond formation, is inverse.

ИЗВОД

ИЗОТОПСКИ ЕФЕКАТ У НАПОНУ ПАРА АЦЕТАЛДЕХИДА

ЉУБИЦА Т. ПЕТКОВСКА, ОЛИВЕРА М. НЕШКОВИЋ и ЈОВАН Д. ПУПЕЗИН

Институт за нуклеарне науке „Борис Кидрич“, б. бр. 11001 Београд

Помоћу диференцијалне капацитативне манометрије извршена су мерења разлика у напонима пара између CH_3CHO (p_1) и CH_3CDO (p_2), CD_3CDO (p_3) и CD_3CHO (p_4) у температурском интервалу 203–290 К. Такође је одређен напон паре CH_3CHO између 201 и 249 К. Напон паре CH_3CHO може се представити Ангоановом једначином $\log(p_1/\text{Pa}) = -9,3915 - 1155,7/243,62 + t/^\circ\text{C}$. Подаци о разликама напона пара показују да напони пара имају редослед $p_2 > p_3 > p_1 > p_4$. Једначине које представљају односе напона пара су: $\ln(p_2/p_1) = -3,849/T - 1865,75/T^2$, $\ln(p_3/p_1) = 5,159/T - 2964,41/T^2$ и $\ln(p_4/p_1) = 8,313/T - 1172,98/T^2$.

(Примљено 14. септембра 1982)

REFERENCES

1. G. Jancsó, W. A. Van Hook, *Chem. Rev.* **74**, 689 (1974)
2. N. R. Miljević, Ž. V. Knežević, V. R. Dokić, J. D. Pupezin, *Glasnik Hem. društva Beograd* **42**, 243 (1977)
3. V. V. Vasić, Lj. T. Petkovska, A. A. Muk, *Ibid.* **46**, 527 (1981)
4. H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* 1733 (1939)
5. D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 896 (1950)
6. T. E. Smith, R. F. Bonner, *Ibid.* **43**, 1169 (1951)
7. K. F. Coles, F. Popper, *Ibid.* **42**, 1434 (1950)
8. E. A. Alexander, J. D. Lambert, *Trans. Faraday Soc.* **37**, 421 (1941)
9. C. F. Coleman, T. De Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2839 (1949)
10. J. E. Zanetti, D. V. Sickman, *Ibid.* **58**, 2034 (1936).

\

INVESTIGATION OF CHEMICAL REACTIONS IN CAPACITATIVELY COUPLED R. F. DISCHARGE IN ETHANOL VAPOUR

MARIJA R. TODOROVIĆ, IVANKA D. HOLCLAJTNER—ANTUNOVIĆ,
NATALIJA N. IKONOMOV and NADA Đ. KOVAČIĆ

*Institute of Physical Chemistry and Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University,
P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade,
and Institute of Physics, Belgrade, Yugoslavia*

Further investigations of the chemical reactions in plasma of r. f. discharge were done. The formed stable products from capacitatively coupled plasma, under different experimental conditions were analysed using a quadrupole mass spectrometer.

Our previous investigations¹ were related to the research of the plasma composition of inductively coupled r. f. discharge burning in ethanol vapours. As it is known, the plasma composition depends on the energetic conditions which are determined among others, by the type of coupling²⁻⁵. Here, the influence of different parameters (pressure in the reactor, the flow rate of reacting vapours, anode current of r. f. discharge, double walls of the reactor) on the stable products created in a capacitatively coupled plasma, for the same system, were followed.

EXPERIMENTAL

The experimental equipment described in our previous reports^{1,6} was used. The reactor tube was of the same dimensions in all the investigations (Fig. 1). In the experiments reactors with and without double glass walls were used (Figs 1 a and b). In order to investigate the reactivity of the plasma components in the reactor, graphite pieces were placed in the way of the gaseous products at a position above the upper electrode as shown in Fig. 1. c.

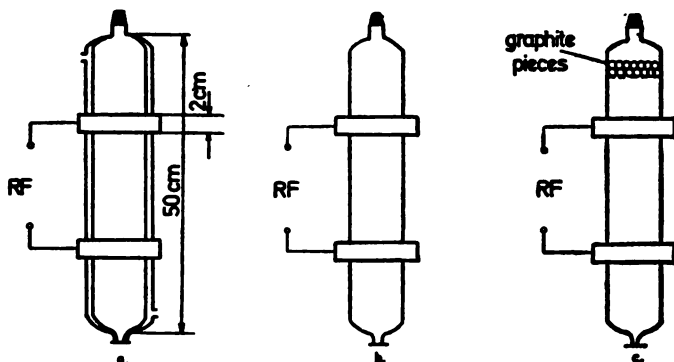


Fig. 1. Scheme of the reactor tubes: a. With a glass jacket, b. Without a glass jacket, c. With graphite pieces placed in the way of the gaseous products

An r. f. generator was coupled capacitatively to the reactor, using two outside cylindrical copper electrodes at a mutual distance of 17.5 cm. The discharge time was 3.5 min.

The ethanol vapour pressure was regulated by the thermostat temperature. Constant pressure during the experiment was maintained by changing the free volume in the system or pumping off the gaseous products.

The products were identified by their mass spectra which were obtained by means of a quadrupole mass spectrometer. On the basis of the determined sensitivities of the instrument, the partial pressures of the components were calculated.

RESULTS AND DISCUSSION

In the first part of the experiment, the formed products were analysed under the conditions of constant pressures (2.7 and 5.3 mbar) and of different anode currents in the reactor tube shown in Fig. 1a. The flow rate of ethanol vapours was determined only by the temperature gradient in the system. The obtained results are presented in Table I. The anode currents of the r. f. generator were 55 and 95 mA which correspond to powers of 40 and 75 W respectively.

TABLE I. Measured partial pressures of components formed in capacitatively coupled plasma when the flow rate of ethanol vapours was 1.5 mg/min

Pressure in reactor (mbar)	I_a (mA)	Partial pressure (mbar)					
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H ₂	CO	HCHO
2.7	55	1.2	1.6	—	2.5	3.0	—
2.7	95	1.1	2.9	0.5	3.2	3.7	2.2
5.3	55	3.3	2.0	0.7	7.9	6.9	1.4
5.3	95	4.5	2.5	1.6	10.3	8.1	1.9

Due to the presence of water in the background of the instrument, the real content of water could not be estimated.

At lower anode current and lower pressure, the total pressure of the products was decreased, while C₂H₂ and HCHO among the final products were not found. However, in all other cases their presence was obvious. At higher pressure the decomposition reactions were privileged so the partial pressures of H₂ and CO were higher. The formation of CH₄ was significant in the case where the partial pressure of H₂ was high, which can be explained by the subsequent reactions of hydrogen and hydrocarbon radicals. The formation of C₂H₂ was most sensitive on the anode current change.

It can be pointed out that under the applied experimental conditions no ethanol was detected among the condensable products, thus indicating the complete decomposition of ethanol molecules in the plasma.

In the second part of the experiment the formed condensable products were examined with flow rates of ethanol of 4.3 and 8.6 mg/min. The pressure in the reactor tube was 6.7 mbar, which was achieved by pumping off the gaseous products. In Table II the measured partial pressures of C₂H₂ and C₂H₄ are shown for anode currents of 55 and 95 mA. On the basis of these results it can be pointed out that an increase of the flow rate and anode current is followed by an increase of the partial pressures of C₂H₂ and C₂H₄. All through the experiment, the influence

TABLE II. Measured partial pressures of C_2H_2 and C_2H_4 formed in capacitatively coupled plasma when the flow rates of ethanol vapours were higher

Flow rate (mg/min)	I_a (mA)	Partial pressure (mbar)	
		C_2H_2	C_2H_4
4.3	55	0.4	6.1
4.3	95	1.8	11.5
8.6	55	2.7	12.8
8.6	95	4.9	21.1

of current intensity change is more obvious in the formation of C_2H_2 . At these flow rates nondecomposed ethanol was trapped with the condensable products.

The analysis of mass spectra in the region of m/e from 38 to 46 indicates the presence of ethanal at a higher flow rate of ethanol vapours although to a lower extent than in inductively coupled plasma under the same experimental conditions¹. This molecular species was not detected in the case when the flow rate was regulated only by the temperature gradient in the system (1.5 mg/min). It is of special interest to point out the presence of ethanal molecules for considering the mechanism of chemical reactions occurring in the discharge tube. In Table III the

TABLE III. Measured partial pressures of HCHO and CH_3CHO in capacitatively coupled plasma

Flow rate (mg/min)	I_a (mA)	Partial pressure (mbar)	
		HCHO	CH_3CHO
1.5	55	1.0	—
1.5	95	1.3	—
1.5	95	1.3	—
4.3	55	1.7	—
4.3	95	4.4	—
8.6	55	2.4	3.7
8.6	95	4.0	—

partial pressures of HCHO and CH_3CHO are compared for different flow rates of ethanol vapours and different anode currents. The conditions of higher flow rate and lower current are favourable for the formation of ethanal.

In order to estimate the influence of the double glass walls of the reactor on the energy dissipation we compared the partial pressures of C_2H_2 and C_2H_4 being formed under the same conditions in the tube with and without a glass jacket. From the obtained results (Table IV) it is evident that there is a great differ-

TABLE IV. Influence of the glass jacket in capacitative coupling on the formation of C_2H_2 and C_2H_4 when the anode current was 95 mA and flow rate of ethanol vapours 8.6 mg/min

	Partial pressure (mbar)	
	C_2H_2	C_2H_4
With	4.9	21.1
Without	36.5	33.2

ence in the amount of C_2H_2 and C_2H_4 as in their quantitative ratio. In the absence of the glass jacket the energetic conditions are very favourable for the formation of both examined hydrocarbon molecules, especially for C_2H_2 which is 7.5 times more intensive than in the presence of a glass jacket.

It can be remarked that in this case the partial pressure of C_2H_2 is even higher than the partial pressure of C_2H_4 which was not the case in any other previous experiment. This can be explained by the more intensive dissociation of hydrocarbon radicals. The higher total pressure of condensable products in the reactor without the glass jacket at the same flow rate as in the reactor with the glass jacket indicates that a greater number of ethanol molecules took part in the reactions.

It was shown that in capacitative coupling a strong fragmentation of ethanol molecules takes place. So we expected that the presence of graphite would bring about additional chemical reactions. An experiment was performed therefore with the same reactor but with graphite pieces placed in the way of the gaseous products (Fig. 1. c). The obtained results are presented in Table V for two flow rates

TABLE VI. Influence of graphite on measured partial pressures of C_2H_2 and C_2H_4 in capacitatively coupled plasma

Flow rate (mg/min)	Partial pressure (mbar)			
	Without graphite		With graphite	
	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_4
8.6	36.5	33.2	28.3	39.7
12.7	45.7	38.5	31.2	66.0

under the same conditions (when the anode current was 95 mA) with and without graphite. The presence of graphite changes the ratio of C_2H_4 and C_2H_2 in the sense of enhancing C_2H_4 . Having in mind that in the system hydrogen is present to a greater extent, one can expect that the change in the obtained products is a result of hydrogen participation in chemical reactions in the presence of graphite.

CONCLUSION

Having in mind our results presented earlier¹ for inductively coupled plasma and the data presented here for capacitatively coupled plasma, it can be summarized that the capacitatively coupled plasma is characterized by stronger fragmentation of ethanol molecules, so the reactions of decarboxylation and dehydrogenation are more expressive, while in inductively coupled plasma the fragmentation was weaker.

Capacitatively coupled plasma is more interesting from the aspect of realizing different subsequent reactions because of the greater presence of more reactive components.

The authors acknowledge the financial support of the Scientific Fund of S. R. Serbia, Belgrade.

ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА У КАПАЦИТАТИВНО СПРЕГНУТОМ РАДИОФРЕКВЕНТНОМ ПРАЖЊЕЊУ У ЕТАНОЛНИМ ПАРАМА

МАРИЈА Р. ТОДОРОВИЋ, ИВАНКА Д. ХОЛЦЛАЈТНЕР - АНТУНОВИЋ, НАТАЛИЈА Н. ИКОНОМОВ и НАДА Ђ. КОВАЧИЋ

Одсек за хемијске и физичкохемијске науке Природно-математичког факултета, Београд, Институт за хемију, технологију и металургију, Београд и Институт за физику СРС, Београд

Извршена су даља испитивања хемијских реакција у плазми радиофреквентног пражњења. Формирани стабилни продукти из капацитативно спрегнуте плазме, под различитим експерименталним условима анализирани су коришћењем квадруполног спектрометра масе.

(Примљено 14. септембра 1982)

REFERENCES

1. N. Ikonov, M. Todorović, N. Kovačić, I. Holclajtner—Antunović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 37 (1982)
2. M. Venugopalan, „*Reactions under plasma conditions*”, Vol. 1, John Wiley, New York 1971
3. G. Smolinsky, M. J. Vasile, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **10**, 137 (1975)
4. M. J. Vasile, G. Smolinsky, *Ibid.* **18**, 179 (1975)
5. S. Morita, H. Kawamura, S. Ishibashi, M. Nawata, *Proc. of 4th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Zürich 1979, Vol. 2, p. 748
6. N. Ikonov, I. Holclajtner—Antunović, M. Todorović, N. Kovačić, M. Rekalic *Proc. of 5th Int. Symp. on Plasma Chem.*, Edinburgh 1981, Vol. 2.

NEW SOLUTIONS FOR THE KINETIC MODEL OF HOMOGENEOUS NUCLEATION

LJILJANA KOLAR-ANIĆ

*Institute of Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550,
YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 16 September 1982)

The existing model for homogeneous nucleation is analysed using classical kinetic considerations. Thus evaluated new expressions for the rate of nucleation, together with the old ones, re-open the problem of the determination of the number of steps to be taken into account in the multistate kinetics of condensation.

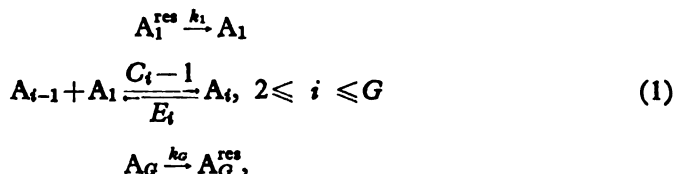
The steady-state solution for the rate of nucleation evaluated by the well known procedure of McDonald¹ was communicated recently². The kinetic model used in these calculations, as well as the corresponding results are briefly presented in the next two sections.

In this paper, we deal with this same model to calculate the rate of nucleation and the concentrations of the clusters using classical kinetic considerations (fourth section).

The corresponding results are easily compared, since no new approximations have been introduced for the calculations in the latter approach.

THE KINETIC MODEL

The system considered is assumed to consist of single molecules (denoted by the symbol A_1) (monomers) and clusters of various sizes (cluster containing i molecules, $i \geq 2$, is denoted by A_i). The phase transition is presented by the following chain of reactions:



and boundary conditions:

$$f_1 = \text{const.} \quad (\text{cond. 1})$$

$$f_G = \text{const.} \quad (\text{cond. 2})$$

where f_i denote the concentrations of the clusters A_i .

Only bimolecular reactions, involving the addition (or subtraction) of a single molecule to (or from) a cluster, are contained in the model. The cluster-cluster interactions are excluded³.

In this scheme, two reservoirs are introduced to regulate the flow of mass between phases during the non-equilibrium stage of the phase transition. If these are removed, the system is in equilibrium. Hence, in the gas-liquid phase transition, A_1^{res} and A_G^{res} are the bulk gas and the bulk liquid respectively².

The constancy of the number of monomers participating in the chain of reactions (1), is regulated by the rate constant k_1 .

The chain of reactions is terminated at a cluster of size G ; this cluster is taken to fall into the liquid at a constant rate k_G . The number of monomers included in the cluster A_G will be discussed below.

By c_i and E_i the corresponding condensation and evaporation constants are denoted.

Then, accepting (cond. 1), the time dependence of the system is described by a set of coupled first order differential equations:

$$\frac{df_1}{dt} = k_1 - \sum_{i=1}^{G-1} (C_i f_i - E_{i+1} f_{i+1}) \quad (2.1)$$

$$\frac{df_i}{dt} = C_{i-1} f_{i-1} - E_i f_i - C_i f_i + E_{i+1} f_{i+1}, \quad 2 \leq i \leq G-1 \quad (2.2 \text{ to } G-1)$$

$$\frac{df_G}{dt} = C_{G-1} f_{G-1} - E_G f_G - k_G f_G, \quad (2.G)$$

where $C_i = c_i f_1$.

The rate of nucleation is defined by way of the net rates of formation of clusters from the ones containing one molecule less^{4,5}, or

$$I_i = C_i f_i - E_{i+1} f_{i+1}. \quad (3)$$

The quantity I_i can be considered as the current of clusters forming the link between A_i and A_{i+1} .

Thus, the essential features of the kinetic model are introduced. A problem arises if one wants to evaluate the involved quantities explicitly. The time-dependent solutions have not been attained in a general form so far. However, the steady-state solution calculated by the McDonald procedure is known². It will briefly be repeated in the next section for the sake of comparison with the method used in the other part of this paper.

EVALUATION OF THE RATE OF NUCLEATION AND CLUSTER CONCENTRATIONS BY THE McDONALD PROCEDURE

In this approach it is postulated beforehand that the system is in the steady state. Hence, all currents have to be constant and equal to one another, i. e. to the rate of the process itself, or

$$I_i = I = \text{const.} \quad (4)$$

Then, for the kinetic model under consideration, the following set of equations can be written:

$$\begin{aligned} I &= C_1 f_1 - E_2 f_2 \\ I &= C_2 f_2 - E_3 f_3 \\ &\dots \\ I &= G_{G-1} f_{G-1} - E_G f_G. \end{aligned} \quad (5)$$

In equilibrium, $I_i = 0$ for all i 's. Therefore, denoting by n_i the equilibrium concentration of the clusters of the size i , one obviously obtains that

$$C_i n_i = E_{i+1} n_{i+1}. \quad (6)$$

Thus, it is possible to express the evaporation constants via the condensation ones, and the set of eqs (5) is re-written in the new form:

$$\begin{aligned} I/C_1 n_1 &= (f_1/n_1) - (f_2/n_2) \\ I/C_2 n_2 &= (f_2/n_2) - (f_3/n_3) \\ &\dots \\ I/C_{G-1} n_{G-1} &= (f_{G-1}/n_{G-1}) - (f_G/n_G). \end{aligned} \quad (7)$$

Summing up all these equations, one immediately obtains an expression for the rate of nucleation

$$I = \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_G}{n_G} \right) \left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j} \right)^{-1}. \quad (8)$$

By performing a partial summation of the set of eqs. (7), we obtain expressions for the steady-state concentrations of clusters of the size i .

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_G}{n_G} + I \sum_{j=i}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}. \quad (9)$$

Thus, we arrive at the steady-state solutions for the rate of nucleation and the concentrations of the clusters of different sizes. In the next section, introducing no new assumptions in the calculations, we get these results in other forms.

EVALUATION OF THE RATE OF NUCLEATION AND CLUSTER CONCENTRATIONS BY CLASSICAL KINETIC CONSIDERATIONS

Here we calculate the rate of nucleation and the concentrations of the clusters of different sizes by way of the set of eqs (2.1–G). The boundary conditions will be the same as in the previous procedure, but the existence of the steady state is not accepted beforehand. However, it can be easily shown that the considered model for the process of nucleation, accompanied with the mentioned boundary conditions, corresponds to the steady-state picture only.

Thus, following (cond. 2), the right-hand side of equation (2.G) is equal to zero and

$$f_{G-1} = (k_g f_g + E_g f_g) / C_{G-1} = \text{const.} \quad (10)$$

Consequently, the right-hand side of eq. (2.G-1) is also equal to zero, and $f_{G-2} = \text{const.}$ By successive procedure we conclude that

$$f_i = \text{const.}, \text{ and } df_i/dt = 0, \forall i. \quad (11)$$

Moreover, the expression (10) can be written as

$$C_{G-1} f_{G-1} - E_g f_g = k_g f_g. \quad (12)$$

Substituting this into eq. (2.G-1) and keeping in mind the expression (11), we obtain

$$C_{G-2} f_{G-2} - E_{G-1} f_{G-1} = k_g f_g. \quad (13)$$

As a matter of fact, the set of eqs. (2) combined with (cond. 2), gives the general relation

$$C_i f_i - E_{i+1} f_{i+1} = k_g f_g, \forall i. \quad (14)$$

The left-hand side of the last equation is exactly equal to I_i , by its definition [eq. (3)]. Obviously the currents are constant and equal to one another for all i 's. Therefore, the rate of nucleation

$$I = k_g f_g \quad (15)$$

is also constant.

Hence, from eqs. (11) and (15) combined with the postulated conditions 1 and 2, it follows that we are dealing with a system which is open but invariant in time. It is always in some steady state when constants k_1 and k_g differ from zero, and in equilibrium, when they are zero. This latter situation corresponds to the closed system.

Now, let us calculate again the expression for the steady-state concentration of the clusters of size i . Inserting eq. (6) into eq. (14), the following expression for f_i as a function of f_{i+1} results:

$$f_i n_i = (f_{i+1} n_{i+1}) + (k_g f_g / C_i n_i). \quad (16)$$

Since f_{i+1} is an analogous function of f_{i+2} , and so on, it is easy to see that

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_g}{n_g} + k_g f_g \sum_{j=i}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}, \quad (17)$$

or

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_g}{n_g} + I \sum_{j=i}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}, \quad (18)$$

by eq. (15).

The result (18) is equivalent to the one evaluated in the previous section [eq. (9)]. Since it was shown in this section that system has to be in the steady state, we conclude that

$$I = k_G f_G = \left(\frac{f_1}{n_1} - \frac{f_G}{n_G} \right) \left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j} \right)^{-1}. \quad (19)$$

Finally, it is possible to express the rate of nucleation by way of the other quantities available. Inserting eq. (14) into eq. (2.1) we get the relation between k_1 and k_G :

$$k_1 = (G-1) k_G f_G, \quad (20)$$

whereupon it follows that

$$I = k_1 / (G - 1). \quad (21)$$

Thus, we have the steady-state solution for the rate of nucleation expressed by three different but equivalent relations [eqs (19) and (21)].

In the particular case, when we are dealing with the equilibrium state, the rate of nucleation has to be zero. This is obviously satisfied: in equilibrium k_1 and k_G are equal to zero (system is closed) and, on the other hand, $f_1/n_1 - f_G/n_G = 0$ since $f_1 = n_1$ and $f_G = n_G$ in this case, by definition of n_1 and n_G .

DISCUSSION

The evaluated expressions for the rate of nucleation in the steady-state scheme are functions of different parameters introduced into the model. However, the functional dependence of the number of molecules in the cut-off cluster A_G appears in all of them. Therefore, the important question of the cluster size G has to be considered.

Now, it cannot be concluded analogously as it was done in the standard theory of nucleation by considering only expression (8) with $f_G/n_G = 0$ ⁵, that the number G has to be large enough that the sum in the expression mentioned takes into account practically all clusters of important concentrations. Thus G was postulated as $G \geq 2i^*$, where i^* is determined as the position of the minimum on the curve $f(i)$. The parallel analysis of the expressions for the rate of nucleation [eqs (19) and (20)] demands a careful reconsideration of the problem from the beginning.

The first important moment is related to the existence of the term $f_G/n_G \neq 0$ in eqs (8) and (19). This permits G to be less than $2i^*$, since the difference in the sum for the chosen G is compensated in these equations with an adequate ratio of f_G/n_G , keeping a constant rate. Formally, the calculations of the rate of nucleation presented in eqs (19) and (21) are self-consistent for any G . (The constant k_1 is a practically undetermined quantity.)

However, our formal calculations have to be reconciled to the classical kinetic considerations of the successive reactions, since we deal with a model in

which only successive reactions are possible. In that case, the step with the highest energy barrier defines the overall rate⁶. From thermodynamic considerations it is known that this step corresponds to the formation of the critical cluster usually denoted by A_i^* . And, although the larger clusters are more probable according to these thermodynamic considerations, in the kinetic model, dealt with here, they cannot appear before the critical one is formed. Therefore, *for the model considered* it is most logical to define the rate of nucleation by

$$G = i^*.$$

Any other $G > i^*$ which formally satisfied the calculated equations is practically only a function of i^* .

Acknowledgement. The author wish to thank Dr. M. Malek—Mansour and Professor B. Milić for helpful discussions.

ИЗВОД

НОВА РЕШЕЊА ЗА КИНЕТИЧКИ МОДЕЛ ХОМОГЕНЕ НУКЛЕАЦИЈЕ

ЉИЉАНА КОЛАР—АНИЋ

*Институт за физичку хемију Природно-математичког факултета у Београду,
й. йр. 550, 11001 Београд*

Већ познати модел за хомогену нуклеацију је анализиран из класично-кинетичког угла. Израчунати изрази за брзину нуклеације, заједно са постојећима, отварају нове могућности сагледавања вишеступњевите кинетике кондензације.

(Примљено 16. септембра 1982)

REFERENCES

1. J. E. McDonald, *Am. J. Phys.* **31** 31 (1963)
2. Lj. Kolar—Anić, R. Balescu, *Chem. Phys.* **46**, 281 (1980)
3. H. Reiss in: „*Nucleation Phenomena*”, ed. by A. C. Zettlemoyer, Elsevier, Amsterdam 1977
4. J. J. Burton in: „*Statistical Mechanics*”, Part A: „*Equilibrium Techniques*”, ed. by B. J. Berne, Plenum Press, New York 1977
5. F. F. Abraham, „*Homogeneous Nucleation Theory*” Academic Press, New York 1974
6. S. W. Benson, „*The Foundations of Chemical Kinetics*” McGraw—Hill, New York 1960.

NOTE — БЕЛЕШКА

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE EPOXY ALCOHOLS
FROM ACHIRAL TIGLIC AND ANGELIC ACIDS

MILUTIN STEFANOVIĆ, BOGDAN ŠOLAJA and IVANA ALJANČIĆ—ŠOLAJA

Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Belgrade, P. O. Box 550, YU-11001, Belgrade, and Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(Received 5 October 1982)

Optically active epoxy alcohol is the integral part of many physiologically active substances. The preparation of this chiral molecule enables its use as a synthetic block in partial or total synthesis of many natural products. Nowadays, much attention has been paid to the synthesis of the optically active epoxy-alcohols¹⁻³.

In our investigations achiral tiglic acid (2-methyl(*E*)-crotonic acid) was used as a model substance for one-pot synthesis of optically active epoxy alcohol. Tiglic acid (10 mmol) was reduced in absolute ether with LiAlH_4 (15 mmol) and the obtained unsaturated alcohol without isolation, i. e., in the alcoxide form, was treated with optically active (–)menthol (30 mmol). *m*-Chloroperbenzoic acid (10 mmol) was added, so the epoxidation could be accomplished. After isolation the crude reaction mixture was liberated from large amounts of (–)menthol and traces of *m*-chloroperbenzoic acid by rapid chromatography on SiO_2 (eluent diethyl ether). Rechromatography (eluent benzene – ethyl

acetate) gave a colourless oil which exhibited specific rotation $[\alpha]_D^{20} + 3.72$ ($c = 1.07$, chl.). ^1H NMR, IR, mass spectrum and combustion analysis suggested that obtained products were actually the mixture of two triols, one hydroxyl group being esterified by *m*-chlorobenzoic acid. Concerning that these products showed optical activity they were not of less importance than the expected epoxy alcohol.

During isolation on silica gel, even when chromatography was run fast, the non-polar fraction, as well as the polar one, were isolated in amounts which could not be neglected. Probably this could be the result of product decomposition on silica gel.

Isomeric angelic acid (2-methyl (*Z*)crotonic acid) was reduced in the same manner followed by addition of *m*-chloroperbenzoic acid in the presence of optically active (–)menthol. The isolated product without separation exhibited specific rotation $[\alpha]_D^{22} - 3.86^\circ$ ($c = 0.83$, chl).

ИЗВОД

АСИМЕТРИЧНА СИНТЕЗА ОПТИЧКИ АКТИВНИХ ЕПОКСИ-АЛКОХОЛА ИЗ
АХИРАЛНЕ ТИГЛИЧНЕ И АНГЕЛИЧНЕ КИСЕЛИНЕ

МИЛУТИН СТЕФАНОВИЋ, БОГДАН ШОЛАЈА и ИВАНА АЉАНЧИЋ - ШОЛАЈА

*Хемијски институт Природно-математичког факултета, Београд, бр. 550, 11001 Београд
и Институт за хемију, технологију и металургију, Београд*

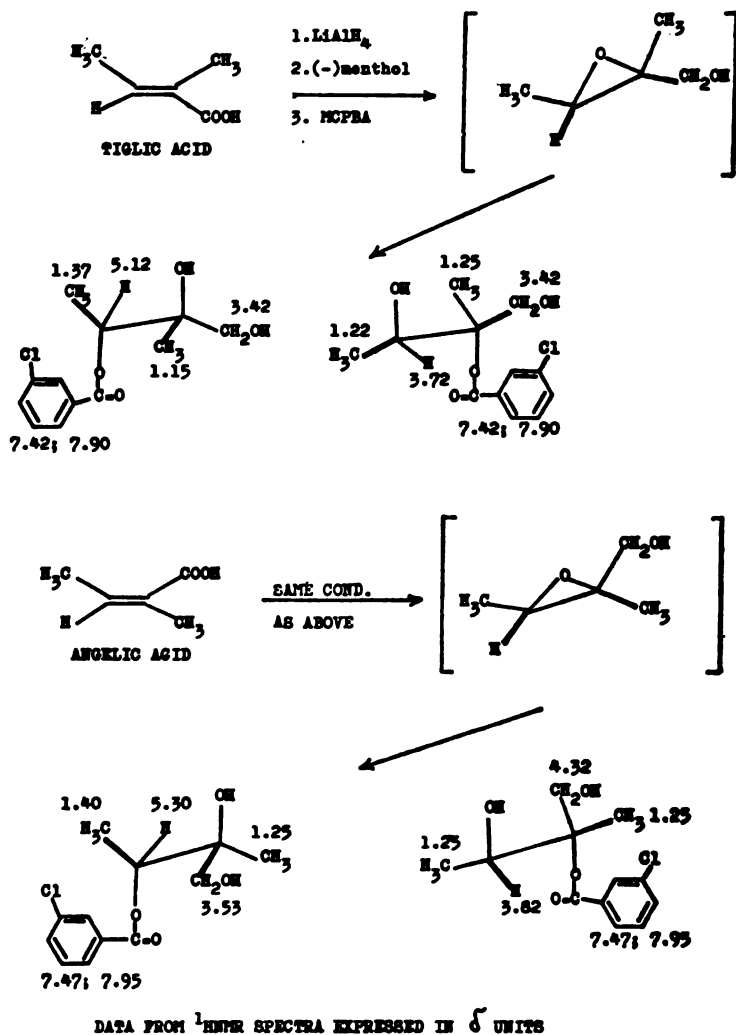
Редукцијом тигличне и ангеличне киселине помоћу LiAlH_4 до алкоксидног комплекса, а затим епоксидацијом помоћу *m*-хлорпербензојеве киселине у присуству (–)мен-

тола, добијени су оптички активни диол-естри као резултат отварања оксиранског прстена интермедијарног епокси-алкохола.

(Примљено 5. октобра 1982)

REFERENCES

1. S. Yamada, T. Mashiko, S. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1988 (1977)
2. R. C. Michaelson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *Ibid.*, **99**, 1990 (1977)
3. B. E. Rositter, T. Katsuki, K. B. Sharpless, *Ibid.*, **103**, 464 (1981)*



* 2-Methyl-2(E)-buten-1-ol (obtained by the reduction of tiglic acid) was epoxidized under Sharpless-Katsuki conditions. The crude reaction product, according to TLC, was pro-

missing, but during the separation of the epoxy-alcohol from (+)-diethyl tartrate the product decomposed on silica gel.

Početkom januara 1983. godine kao izdanje Srpskog hemijskog društva izlazi iz štampe:

SRPSKOHRVATSKO — ENGLESKI REČNIK

Hemija i srodne oblasti

od dr Slobodana Ribnikara. Rečnik sadrži preko 11.000 prevedenih pojmova koji se najčešće javljaju u hemijskim publikacijama. Pored specifično hemijskih, obuhvaćen je i veći broj pojmova iz graničnih oblasti fizike, matematike, mineralogije, geologije, farmacije itd.

U fond reči uključene su i one karakteristične za hrvatsko-srpsku terminologiju i nomeuklaturu.

Ovaj rečnik će korisno poslužiti onima koji svoje tekstove prevode na engleski, ali i onima koji u inostranstvu prevode s našeg jezika.

Rečnik je džepnog formata, obima oko 200 stranica. Orijentaciona cena je oko 400 dinara s time što članovi društva dobivaju popust od 20%. Porudžbine se mogu poslati na adresu: Srpsko hemijsko društvo, p. pr. 462, 11001 Beograd.

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-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, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига” почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, M. MIHAILOVIĆ, P. PUTANOV
S. RADOŠAVLJEVIĆ, S. RAŠAJSKI, S. RISTIĆ, Đ. STEFANOVIĆ, M. STEFANOVIĆ
D. SUNKO, P. TRPINAC, D. VITOROVIĆ et V. VUKANOVIĆ

Comité de Rédaction

M. BOGOSAVLJEVIĆ, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ,
S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ,
M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ*

<i>А. Дамјановић, Д. Б. Шейа и М. В. Војновић</i> : Електрохемијска редукција кисеоника на електродама од платине (Преглед)	531
<i>Б. Петровић, Б. Барл и А. Белинео</i> : Иммобилизација глуконизомеразе. I. Ковалентно везивање глуконизомеразе за модификоване целулозне матрице	557
<i>Д. Јеремић, С. Милосављевић, М. Љ. Михаиловић и Р. Ричарз</i> : Примена ^{13}C NMR изотопних померања индукованих деутеријумом на идентификацију ^{13}C NMR сигнала и одређивање положаја деутеријума у 2-деканону и циклопентадеканону	553
<i>М. Басић, Љ. Басић и Ј. А. Јовановић</i> : Токоферол и неким биљним уљима	571
<i>И. Гушман и А. В. Теодоровић</i> : Корелација између тополошке енергије и неких квантитативних физикохемијских особина бензеноидних угљоводоника	579
<i>Љ. Т. Петковска, О. М. Неšković и Ј. Д. Пујезин</i> : Изотопски ефекат у напону пара ацеталдехида	583
<i>М. Р. Тодоровић, И. Д. Холцлајнер-Анђуновић, Н. Н. Икономов и Н. Ђ. Ковачић</i> : Испитивање хемијских реакција у капацитативно спрегнутом радиофреквентном пражњењу у етанолним парама	589
<i>Љ. Колар—Анђић</i> : Нова решења за кинетички модел хомогене нуклеације	595
<i>М. Стефановић, Б. Шолаја и И. Алјанчић—Шолаја</i> : Асиметрична синтеза оптички активних епокси—алкохола из ахиралне тигличне и ангеличне киселине (Белешка)	601

* Сви су радови на страном језику

CONTENTS

<i>A. Damjanović, D. B. Šepa and M. V. Vojnović</i> : Electrochemical reduction of oxygen at platinum electrodes (Review)	531
<i>D. Petrović, B. Barl and A. Gelino</i> : Immobilization of glucose isomerase. I. Covalent bonding of the enzyme to modified cellulose matrices	557
<i>D. Jeremić, S. Milosavljević, M. Lj. Mihailović and R. Richarz</i> : Deuterium-induced ^{13}C NMR isotope shifts for signal assignment and determination of the deuteration site in 2-decanone and cyclopentadecanone	563
<i>M. Bastić, Lj. Bastić and J. A. Jovanović</i> : Tocopherols in vegetable oils	571
<i>I. Gutman and A. V. Teodorović</i> : Correlation between topological resonance energy and some quantitative physico-chemical properties of benzenoid hydrocarbons	579
<i>Lj. T. Petkovska, O. M. Nešković and J. D. Pupezin</i> : Vapour pressure isotope effect of acetaldehyde	583
<i>M. R. Todorović, I. D. Holclajter—Antunović, N. N. Ikononov and N. Đ. Kovačić</i> : Investigation of chemical reactions in capacitatively coupled r. f. discharge in ethanol vapour	589
<i>Lj. Kolar—Anić</i> : New solutions for the kinetic model of homogeneous nucleation	595
<i>M. Stefanović, B. Šolaja and I. Aljančić—Šolaja</i> : Asymmetric synthesis of optically active epoxy alcohols from achiral tiglic and angelic acids (Note)	601

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

ГЛАСНИК

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

BULLETIN БЕОГРАД

DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

БЕОГРАД

КЊИГА 47 VOLUME

СВЕСКА 11 NO



БЕОГРАД
1982

PHYSICAL SCIENCE

AUG 28 1983

LIBRARY

Гласник Хемијског друштва Београд је гласило Српског хемијског 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 професорског састава часописа покривен је доприносом Републичке заједнице науке Србије и Самоуправне интересне заједнице за научни рад Војводине

Гласник Хемијског друштва Београд објављује месечно 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 150 а за студенте 100 дин.; за остале, као и предузећа и установе цена износи 800,00 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 ДРАЖИЋ

Технички уредник: СТЕЈАН П. РАДИЋ

Савет редакције

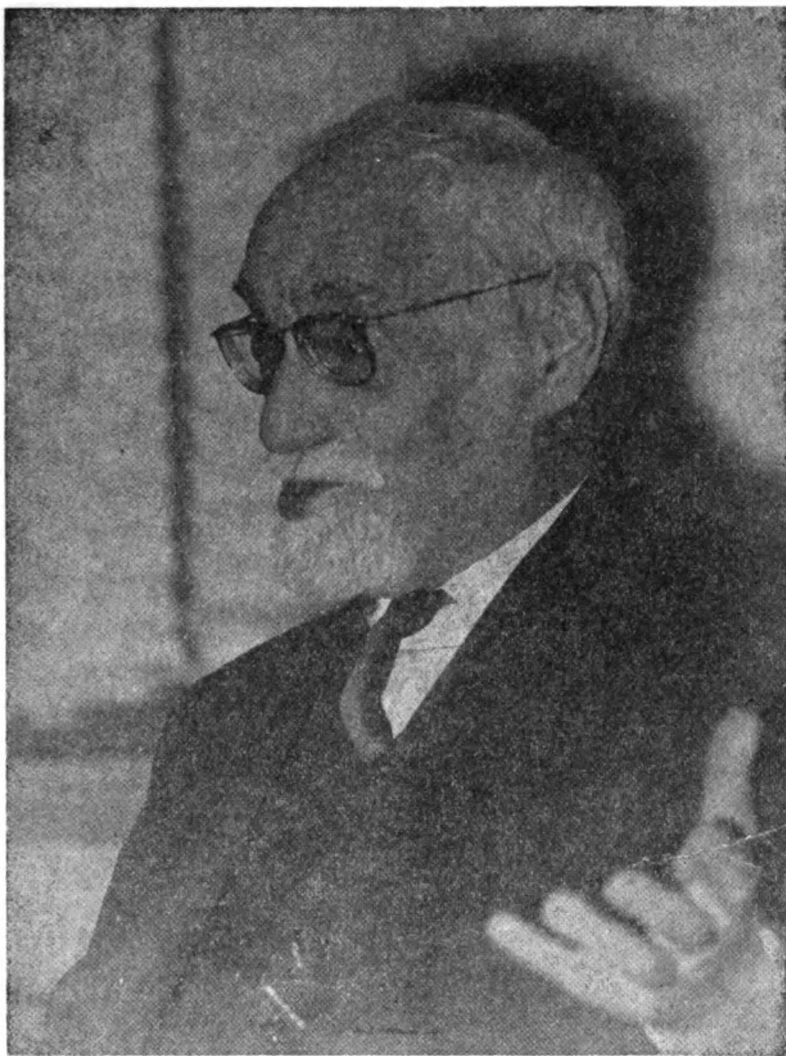
Д. ВИТОРОВИЋ, В. ВУКАНОВИЋ, А. ДЕСПИЋ, М. ДРАГОЈЕВИЋ, М. МИХАИЛОВИЋ,
П. ПУТАНОВ, С. РАДОСАВЉЕВИЋ, С. РАШАЈСКИ, С. РИСТИЋ, Ђ. СТЕФАНОВИЋ, М. СТЕФАНО-
ВИЋ, Д. СУНКО, П. ТРПИНАЦ и В. ЦАНИЋ

Редакција

М. БОГОСАВЉЕВИЋ, В. ВАЈГАНД, А. ВАЛЧИЋ, Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, Ф. ГАЛ, И. ДРАГАНИЋ, Д. ДРА-
ЖИЋ, В. ЂОРЂЕВИЋ, С. ЂОРЂЕВИЋ, С. КОНЧАР-ЂОРЂЕВИЋ, Љ. ЛОРЕНЦ, У. МИОЧ, А. МУК,
М. МУШКАТИРОВИЋ, С. НИКЕТИЋ, В. РЕКАЛИЋ, М. РИСТИЋ, М. РОГУЛИЋ, А. СТОЈИЉКОВИЋ,
М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, А. ТОЛИЋ, М. ЂЕЛАП, Ж. ЧЕКОВИЋ и В. ШЕЊПАНОВИЋ

Издавач: Српско хемијско друштво, Карнегијева 4, Београд

Штампа: ШИРО Србија, Мије Ковачевића 5, Београд



Проф. др. Александар М. Леко, 1890—1982

Ова свеска Гласника посвећена је успомени на недавно преминулог проф. др Александра М. Леко. Чланци потичу од његових некадашњих ученика, дугогодишњих сарадника и поштовалаца.

★

This issue of the Bulletin is dedicated to the memory of the recently deceased Dr Aleksandar M. Leko, Emeritus Professor of the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade. The submitted articles are contributions of his former students, collaborators and followers.

IN MEMORIAM

Проф. др АЛЕКСАНДАР М. ЛЕКО
1890—1982

У недељу, 11. априла 1982. године преминуо је др Александар М. Леко, редовни професор Технолошко-металурушког факултета Универзитета у Београду у пензији, и почасни председник Српског хемијског друштва. Овим неумитним чином из наше средине отргнут је заувек један од наших најугледнијих учитеља хемијских знања и људских врлина, научник и педагог, али, и бескрајно хумана личност, која је оставила неизбрисиве трагове како у домену своје стручне делатности тако и у неговању правих људских односа.

Др Александар М. Леко, рођен је 7. децембра 1890. године у Београду, од оца пок. Марка, професора Велике школе у Београду и мајке пок. Данице, рођене Антула.

Основну школу и гимназију Александар Леко је завршио у Београду. Са прекидом за време I светског рата, студирао је хемију у Београду и Фрибуру (Fribourg), Швајцарска. Докторску дисертацију под насловом: „Производи кондензације *o*-фенилендиаминa и анхидрида фталне, тетрачлор-фталне и хинолинске киселине“, радио је и одбранио у Фрибуру, код проф. Бистрицког (A. Bistrzycki).

Пошто је извесно време био запослен у хемијској индустрији у Канади, др Александар Леко је 1923. год. изабран за доцента за Неорганску и органску хемију на Техничком факултету Универзитета у Београду. У тим првим годинама, поред пионирског посла организовања наставе и вежби из наведених предмета, учествовао је и у формирању независног Технолошког одсека, који формално почиње да ради у школској 1925/26. години.

Доцент др Леко је 1935. године изабран за ванредног, а 1939. за редовног професора Неорганске хемије на Технолошком одсеку Техничког факултета Универзитета у Београду. У то време Аналитичка хемија није постојала као засебан предмет и вежбе из Квалитативне и квантитативне хемијске анализе биле су саставни део Неорганске хемије.

У току II светског рата, проф. А. Леко био је краће време затворен у логору на Бањици. Првих година по ослобођењу, настављајући рад на Универзитету, изабран је за члана Комисије за реорганизацију Техничког факултета. На предлог ове Комисије је, између осталог, Технолошки одсек издвојен и подигнут на ранг Технолошког факултета Техничке велике школе. Као што је познато, каснијим укидањем Техничке велике школе сви технички факултети су ушли у састав Универзитета у Београду.

Поред непосредног учешћа у настави, др А. Леко је дуже време био деловођа Одсека, а затим управник Хемијско-техничког завода и дугогодишњи шеф Катедре за неорганску хемију. У периоду од 1952—1954. год. биран је за декана Технолошког факултета. Проф. Леко је пензионисан

1960. год., али је још 15 година учествовао у постдипломској настави као члан Комисије за општу и неорганску хемију Технолошко-металуршког факултета.

У току свог изузетно дугог и плодног рада на Универзитету, проф. Леко се са успехом огледао у свим областима деловања Универзитетског наставника. Ипак, треба нагласити, да је највећи део своје активности посветио настави и њеном унапређењу. То се односи како на унапређење ширег образовног система за школовање оних генерација које су и пре, а посебно после рата, са ентузијазмом учествовале у изградњи хемијске индустрије Југославије и целокупног нашег привременог система, тако и на учешће у организацији и развоју наставе и научног рада из савремених области Неорганске хемије као основног предмета у обуци студената на Технолошко-металуршком факултету.

Међутим, када говоримо о настави из неорганске хемије, треба посебно указати на чињеницу да је проф. Леко предавао хемију и на другим одсецима некадашњег Техничког факултета. Изванредан професор и педагог он је деценијама учествовао у формирању свих профила инжењера широке техничке културе. Предавања проф. Леко из Хемије за студенте I године Техничког факултета остала су незаборавна по јасном излагању основних појмова и обиљу фасцинирајућих експеримената.

Иначе, познато је да је проф. Леко чврсто стајао на становишту да је хемија, пре свега, експериментална наука и да само кроз експерименталан рад студент стиче онај, како је говорио „хемијски начин мишљења“, без кога је немогућ суштински продор у свет хемије. Зато је експерименталним вежбама увек посвећивао највећу пажњу и у периоду док је могао да утиче на токове развоја Технолошко-металуршког факултета борио се за право место и улогу експерименталне наставе у свим областима хемије. Његово гледиште је било да учење кроз експерименте олакшава, а не отежава студирање и да су часови дружења са експериментом, часови релаксације и одмора, а не замора.

Иако наша средина није оскудевала у универзитетској уџбеничкој литератури из неорганске, односно опште хемије, проф. Леко је сматрао да предност треба дати добрим преводима првокласних светских уџбеника. У том смислу је за потребе студената нашег и сродних факултета иницирао превођење и био стручни редактор уџбеника неорганске, а затим опште хемије од Њекрасова и монографије „Хемијска веза и структура молекула“ од Сиркина и Дјаткине.

Проф. Леко је имао своје посебно гледиште по питању научног рада универзитетског наставника, који, према њему, треба да се бави оним научним радом који му омогућује одржавање научне кондиције као подлоге за добар педагошки рад, али и образовање кадрова који ће радити на универзитету или специјалним истраживачким институцијама. У том мислу проф. Леко је био зачетник више истраживачких подухвата из шире области хемије, који су послужили као основа за стицање академских степена доктора хемијских и техничких наука, а посебно у образовању каснијег наставног кадра на Технолошко-металуршком факултету. Из обилатог научног опуса проф. Леко, поменућемо детаљније неке значајније области.

Тако, у наставку радова везаних за поменућу докторску дисертацију из органске хемије, користећи већ усавршену методу синтезе, проф. Леко је проучавао реакције пиридинкарбонских киселина, односно њихових ан-

хидрида са аминима, првенствено са *o*-фенилендиамином, са којим настају хетероциклична једињења, бензидимидазоли пиридиновог реда. Асиметрични положаји карбоксилних група код пиридинкарбонских киселина, због присуства азота, условљавају да у реакцијама са аминима, теоријски може настати више изомера. Тако су кондензацијом хинолинске и цинкомеронске киселине са *o*-фенилендиамином добивени бензимидазоли који садрже лактамски прстен, који се може отворити алкалијама, амонијаком, алкохолом итд., дајући најразличитије деривате. На овај начин је добивено више десетина нових једињења. Доказана је њихова структура и објашњен механизам настајања. Њихова конституција је доказана између осталог и на основу проучавања њихових ултраљубичастих апсорпционих спектра. За већи број киселина одређене су привидне константе дисоцијације и на основу овога утврђен распоред наелектрисања у језгрима пирозина, тирозола и имидазола, а тиме и утицај и међусобно дејство два иста хетеро-атома у једном хетероцикличном језгру.

У области неорганске хемије проф. Леко је посебно био заокупљен проблемом понашања метала у киселинама, које су истовремено подложне редукцији. Током првих радова са цинком показало се да су до тада разрађене аналитичке методе одређивања производа редукције азотне киселине незадовољавајуће. Како је објашњење механизма реакције захтевало, пре свега, потпуни биланс производа редукције, а било их је већином и до десет само у једном огледу, приступљено је у првом реду разради, највећим делом оригиналних метода квантитативне анализе. Успешно решење овога проблема омогућило је утврђивање многих чињеница и добијање потпуне слике о суштини механизма реакције метала са киселинама које су једновременно подложне и редукцији. Тако је утврђено да се при растварању цинка у разблаженој азотној киселини целокупан, примарно издвојени водоник троши на редукцију киселине. Водоник се издваја само ако је метал у додиру са платином и тај водоник нема редукциону моћ. Даље, утврђена је међусобна зависност добијених количина водоника и амонијака и зависност азот-субоксида од азотне киселине и хидроксил-амин. Растварањем цинка у присуству *m*-фенилендиамин утврђено је да се у том случају међу редукционим производима не појављују ни азот-моноксид ни азот-субоксид, а присутан је хидроксил-амин, што дозвољава закључке о постанку ових производа. Растварање цинка у смеси азотне и сумпорне киселине довело је до занимљивих закључака о брзинама настајања азотасте киселине и азот-субоксида. Велике количине азот-диоксида који се појављује када се цинк у контакту са платином раствара у смеси киселина, дале су изванредан експериментални доказ о присуству нитронијум-јона (NO_2^+) у смеси азотне и сумпорне киселине и указале на потпуну аналогију механизма издвајања водоника и азот-диоксида на платини. Из ове области деловања проф. Леко је публикувао више радова. Неки од ових цитирани су као најзначајније достигнуће у хемији у свету у 1949. години у публикацији „Годишњи извештаји напретка хемије“, које издаје Хемијско друштво у Лондону, а године 1950, поводом 7. јула, проф. Леко је добио награду Владе НР Србије.

Проф. Леко је проучавао и растварање гвожђа и калаја у перхлорној киселини, одређујући под различитим условима удео директног растварања метала, уз издвајање водоника, и удео редукције перхлорне киселине. Ови резултати су приказани у једној страниј монографији о понашању метала уопште према перхлорној киселини.

Интересантно је на овом месту поменути да је проф. Леко синтетизовао прво и до сада једино перокси-једињење олова, дејством раствора натријум-карбоната на раствор олово-нитрата у присуству водоник-пероксида. Пероксидна природа једињења је доказана на више начина, а страни аутори (Коларов и Манева) су овај закључак потврдили рендгенском анализом.

Хемија сумпора, пре свега полиатионских киселина, је још једна област која је привлачила пажњу проф. Леко. Тако је испитивао механизам стварања полиатионат-јона при распадању тиосулфат јона, користећи се поларографском анализом за одређивање полиатионат-, тиосулфат- и сулфит-јона. Помоћу поларограма снимљених у току распадања тиосулфата, идентификовани су само тиосулфат-, сулфит- и пентатионат-јон. У случају када је испитивање вршено у присуству тровалентног арсена, осим наведених јона, нађени су још само сумпор и арсен-трисулфид. Ово је навело на закључак да у тиосулфат-јону постоји равнотежа између ове структуре и да присуство тровалентног јона арсена стабилизује једну структуру, која фаворизује стварање пентатионат-јона и да су атоми сумпора у тиосулфат-јону подложни диспропорционацији, при чему настају двовалентно позитивни атоми сумпора.

Такође је значајан прилог проф. Леко развоју истраживачког рада на подручју силикатне хемије.

Поред наведених експерименталних радова, проф. Леко је у својим теоријским разматрањима дао оригиналне концепције о валентним стањима елемената, које су, нажалост, остале познате само у нашој средини док је данас сличан приступ, преко оксидационих бројева елемената, прихваћен у свету као једини начин разматрања оксидационо-редукционих промена.

Из изложеног може да се види да је научни опус проф. Леко имао у ширем подручју хемије пионирски карактер. Захваљујући овоме данас је на Технолошко-металуршком факултету веома развијен научни рад на свим катедрама које су настале из некадашњег Хемијско-техничког завода, којим је својевремено руководио и проф. Леко. Научни проблеми које је он иницирао омогућили су и њему и његовим сарадницима вишегодишњи истраживачки рад и основу за даљи развој и ширење актуелне истраживачке проблематике.

За дугогодишњу активност проф. Лека везано је и његово интересовање за средњошколску наставу. Његови веома успешни средњошколски учбеници, педагошки и са мном написани, представљали су за десетине генерација у целој Србији, па и шире, први додир са хемијом која је била приступачна, занимљива и примамљива и, на најбољи начин прилагођена ђачком узрасту.

Већ као млад наставник проф. Леко је радио много на пропагирању науке. Држао је предавања на Народном универзитету и писао чланке за часопис „Природа и наука“ и „Фотограф“. Касније је ову делатност још више проширио држећи предавања у Наставној секцији и подружницама Српског хемијског друштва.

Најзад, али не на последњем месту, има проф. Лека је неразлучиво повезано са постојањем и развојем свих активности које су се одвијале у оквиру Српског хемијског друштва. Већ са почетком свог деловања на Универзитету, он учествује у раду Друштва и 1927. год. бива биран за потпредседника Београдске секције Хемијског друштва Југославије, уствари Српског хемијског друштва. На тој дужности остаје 14 година, све до 1941. год. када долази до прекида у раду Друштва.

Публицистичка делатност проф. Леко у предратном периоду је свестрана и обимна. Он од 1927. год. уређује, са неколико колега, часопис „Архив за целокупну хемију и фармацију“ као додатак „Гласу апотекарства“. Овај часопис 1929. год. почиње да излази самостално под именом „Анали хемије и фармације“. Следеће године СХД покрене свој часопис „Гласник хемијског друштва“ и проф. Леко је све до 1941. год. био стални члан Редакционог одбора.

Са обновљеним радом СХД децембра 1945. год., проф. Леко испољава посебну активност као први председник у време најтежег периода обнове. Тада, поред ранијих облика рада, одржавања редовних пленарних састанака и издавања научног часописа, проф. Леко иницира и друге активности Друштва: рад у секцијама и одборима, држање курсева, рад на популаризацији хемије и почев од 1950. год. организовање редовних годишњих масовних научних скупова већ традиционалних Саветовања хемичара Србије. Проф. Леко је на дужности председника остао 10 година и за све то време је био и главни уредник Гласника хемијског друштва. У овом периоду основане су и многе секције Друштва, као и низ подружница, у којима је проф. Леко лично одржао бројна предавања.

Поред наведеног, треба посебно истаћи да је проф. Леко био покретач и један од оснивача стручног часописа „Хемијски преглед“, друге значајне публикације СХД, који је почео са излажењем 1950. год. Својим ауторитетом и великим залагањем он је највише допринео да се овај часопис одржи и стекне одговарајући углед. У почетку, био је 7 година члан Редакционог одбора, а затим од 1967. год. до 1974. године Главни и одговорни уредник.

Као израз захвалности и признања за дугогодишњи рад и велики допринос развоју Друштва, СХД је проф. Александра Леко изабрало за почасног председника.

Познато је да је проф. Леко волео музику и музицирање. Између два рата био је члан камерног ансамбла Collegium Musicum, а исто тако председник Академског певачког друштва „Обилић“. За њега музика је значила задовољство и релаксацију, али и подстицај за даље стваралачке напоре.

За изузетну наставну, научну и друштвену активност проф. Леко је добио низ званичних признања и одликовања и то: Седмојулску награду (заједно са др инж. С. Радосављевићем) 1950. год.; Златну медаљу Француског друштва за индустријску хемију 27. IX 1963. год.; Вукову награду 15. IV 1965. год.; Орден рада са црвеном заставом 29. XI 1965. год. и Повељу Југословенског друштва за ширење научних сазнања „Никола Тесла“ за изванредан допринос науци и њеној популаризацији 12. VI 1967. год.

Овај кратки приказ живота и рада проф. Леко само донекле осветљава свестрану делатност једног изузетног човека, који ће остати у трајном сећању као врсан педагог и научник широких захвата, као заљубљеник стручног друштвеног рада, али пре свега као личност чија је људска топлина, хуманост и љубав са којом је васпитавао и образовао низ генерација, зрачила и још увек зрачи у овом нашем простору живљења, а и шире.

Проф. др Слободан Радосављевић

БИБЛИОГРАФИЈА

НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈЕ ЈЕ ОБЈАВИО ПРОФ. АЛЕКСАНДАР ЛЕКО

НАУЧНИ РАДОВИ

1. Леко, А. М., Хемијски састав пијаћих вода у Скопљу. *Гласник Центр. хигијенског завода* I, бр. 1, 318 (1926)
2. Леко, А. М., Ивковић, В. С.: О кондензационом продукту између хинолинске киселине и орто-фенилендиаминa, *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије* 1, 3 (1930)
3. Леко, А. М., Влајинац, Г. М.: О 2-(α -и β -пиридил)-бензимидазолима. *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије*, 3, 85 (1932)
4. Леко, А. М., Влајинац, Г. М.: О 2-(α -и β -пиридил)бензимидазолима. *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије*, 4, 17 (1933)
5. Леко, А. М., Лилић, Л. С.: О одређивању азота у пикринској киселини оксидацијом помоћу водоник-супероксида у алкалном раствору. *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије*, 8, 77 (1937)
6. Lecco, A. M., Dimitrijević, Đ. M.: Über das 2,3-bis(Benzimidazyl)-(2)-Pyridin, *Ber.* 73, 108 (1940)
7. Леко, А. М., Димитријевић, Ђ. М.: О 2,3 бис-(бензимидазил-(2)-пиридину), *Гласник Хем. друштва Београд* 11, 41 (1946)
8. Леко, А. М., Радосављевић, С. Д.: О дејству цинка на азотну киселину, *Гласник Хем. друштва Београд* 12, 32 (1947)
9. Леко, А. М., Бастић, Б. Л.: Прилог познавању хинолинске киселине, *Гласник Хем. друштва Београд* 13, 203 (1948)
10. Леко, А. М., Радосављевић, С. Д.: О растварању цинка у азотној киселини, *Гласник Хем. друштва Београд* 13, 90 (1948)
11. Леко, А. М., Бастић, Б. Л.: О постојању никотиноилбензимидазола из α -етилестра хинолинске киселине. *Гласник Хем. друштва Београд* 14, 105 (1949)
12. Леко, А. М., Радосављевић, С. Д.: О растварању цинка у смеси азотне и сумпорне киселине. *Гласник Хем. друштва Београд* 14, 253 (1949)
13. Леко, А. М., Радосављевић, С. Д.: О редукционој моћи водоника издвојеног при растварању цинка у азотној киселини. *Гласник Хем. друштва Београд* 14, 47 (1949)
14. Леко, А. М., Цанић, В. Д.: О растварању гвожђа у перхлорној киселини. *Гласник Хем. друштва Београд* 14, 249 (1949)
15. Леко, А. М., Бастић, Б.: О 4-бензимидазил-(2)-пиридинкарбонској киселини-(3). *Гласник Хем. друштва Београд* 16, 175 (1951)
16. Леко, А. М., Цанић, В.: О растварању калаја у перхлорној киселини. *Гласник Хем. друштва Београд* 17, 193 (1952)
17. Леко, А. М., Гризо, А.: Прилог познавању глине у Лазинама код Аранђеловца. *Гласник Хем. друштва Београд* 18, 395 (1953)
18. Леко, А. М., Рекалић, В. Ј.: О једном пероксид-једињењу олова. *Гласник Хем. друштва Београд* 22, 193 (1957)
19. Леко, А. М., Цанић, В., Мишовић, Ј.: Реакција метала са перхлорном киселином. *Гласник Хем. друштва Београд* 22, 23 (1957)
20. Леко, А. М., Шапер, Р.: Спектрофотометријско одређивање нитрата. *Гласник Хем. друштва Београд* 22, 161 (1957)

21. Леко, А. М., Шапер, Р.: Ултразубчасти апсорпциони спектри и константе дисоцијације хинолинске и цинхомеронске киселине. *Гласник Хем. друштва Београд* **25**—**28** 265(1960—1961)
22. Bistrzycki, A., Lecco, A. M.: Über das Benzolylen- und das Picolinylen-benzimidazol. *Helv. Chim. Acta*, **4**, 425 (1921) C. 1921, III, s. 168

СТРУЧНИ РАДОВИ

1. Леко, А. М.: Да ли ћемо се ослободити мрачне коморе. *Фотограф* (1926)
2. Леко, А. М.: Може ли се злато вештачки правити. *Венац XIII*, 129, 211(1926)
3. Леко, А. М.: Крај ватре. *Мисао XX*, бр. 1 и 2, 212(1926)
4. Леко, А. М.: Угаљ, како је постао. *Природа и наука*. I, 49(1928)
5. Леко, А. М.: О експлозивима. *Природа и наука* II, 29(1929)
6. Леко, А. М.: Материја и енергија. *Технолошки његлед* I, 3(1933)
7. Леко, А. М.: Хармонија у материјалном свету. *Технолошки његлед* I, 2,44(1933)
8. Леко, А. М.: Како хемичар гледа на материјални свет. *Технолошки његлед* I, 1,23(1933)
9. Леко, А. М.: Димитрије Иванович Менделејев. *Технолошки његлед* II, бр. 3, 3(1934)
10. Леко, А. М.: Витамини као хемијски проблем. *Технолошки његлед* II, бр. 3, 5(1934)
11. Леко, А. М.: О хидрогенацији примарног катрана под разним условима. *Гласник Хем. друштва Краљевине Југославије* **7**, 156 (1936)
12. Леко, А. М.: Царство хемијске синтезе. *Наука и техника*, I, 1, 15(1941)
13. Леко, А. М.: Три значајне године у историји хемије. *Наука и техника*, I, 7, 424 (1945)
14. Леко, А. М.: Педесет година Српског хемијског друштва 1897—1947. *Гласник Хем. друштва Београд*, **7** (1947)
15. Ост-Расов, „Уџбеник хемијске технологије”, превод. Превели Леко, А. М. и група аутора. Научна књига, Београд 1953
16. Hütte, „Инжењерски њриручник”, превод. Превели Леко, А. М. и група аутора (1949)
17. Сиркин, Л., Дјаткина, М., „Хемијска веза и сџрукџура молекула”, превод. Редактор Леко, А. М. Грађевинска књига, Београд 1957
18. Њекрасов, Б., „Неорганска хемија”, превод. Превели Леко, А. М. и група аутора. Редактор Леко, А. М., Просвета, Београд 1947
19. Баљесин, С. Разумовскиј, Г. Фиљко, А., „Праџиџикум неорганске хемије”, превод. Редактор Леко, А. М., Научна књига, Београд 1948
20. Леко, А. М.: О валентним стањима кисеоника. *Гласник Хем. друштва Београд*, **19**, 491 (1954)
21. Леко, А.: Шеста декада Српског хемијског друштва, *Хемијски његлед*, **8**, 44 (1967)
22. Gattermann, A., „Праџиџикум органске хемије”, превод. Превели Леко, А. М. и група аутора. Научна књига, Београд 1952.
23. Леко, А., Васовић, Д.: Поводом открића једињења силицијума са водоником. *Хемијски његлед*, **8**, 138 (1967)
24. Радосављевић С. и Леко, А. М.: Развојни пут до металорганског једињења. *Хемијски његлед*, **12**, 36 (1971)
25. Леко, А. М.: Константин Космаенко. *Хемијски његлед*, **14**, 49 (1973)
26. Леко, А. М., Арсенијевић, С.: Хлорофил, *Хемијски његлед* **17**, 103, (1976)
27. Леко, А. М.: Покушај приказивања хемијског збивања у хлорној води електронским формулама, *Хемијски његлед*, **17**, 131 (1976)
28. Леко, А. М.: „Молекули — хемијска једињења”, Рад, Београд 1957
29. Леко, А. М., „Пушчеви развоја хемије”, Рад, Београд, 1957
30. Леко, А. М., „О мрављој киселини” *Хемијски његлед*, **19**, 111 (1978)

УЧБЕНИЦИ

1. Вулић, П. С., Леко, А. М., „Хемија за средње школе“, Француско-српска књижара А. Поповића, Београд 1929
2. Вулић, П. С., Леко, А. М., „Хемија за средње школе“, Француско-српска књижара А. Поповића, (друго издање), Београд 1930
3. Вулић, П. С., Леко, А. М., „Хемија за средње школе“, Француско-српска књижара А. Поповића, (треће издање), Београд, Београд 1933
4. Вулић, П. С., Леко, А. М., „Хемија за ниже разред средњих школа“, Професорска задруга, (треће издање), Београд 1935
5. Вулић, П. С., Леко, А. М., „Хемија за више разред средњих школа“, Професорска задруга, (четврто издање), Београд 1938
6. Вулић, П. С., Леко, А. М., „Хемија за ниже разред средњих школа“, Кредитна и помоћна задруга Професорског друштва, Београд 1941
7. Вулић, П. С., Леко, А. М., „Хемија за ниже разред средњих школа“, Кредитна и помоћна задруга Професорског друштва, Београд 1943
8. Жежель, Р., Леко, А. М., „Неорганска хемија“ за VI разред гимназије, Знание, Београд 1953
9. Леко, А. М., Жежель, Р., „Неорганска хемија“, II део, за VII разред гимназије, Знание, Београд 1954
10. Жежель, Р., Леко, А. М., „Неорганска хемија“, за VII разред гимназије, Нолит, Београд 1955

POSSIBILITY OF UTILIZING MIXED HYDROUS CHROMIUM OXIDE FOR PREPARATION OF ALKALINE CHROMATE(III) SOLUTIONS

DUŠANKA D. VASOVIĆ, ĐORĐER. STOJAKOVIĆ and SLOBODA N. RADOSAVLJEVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494,
YU-11001 Belgrade Yugoslavia*

(Received 14 December 1982)

By dissolving mixed hydrous chromium oxide in concentrated aqueous NaOH, solutions are obtained containing both chromate(III) and chromate(VI) ions in a molar ratio higher than 2.5:1 and which contain chromate(III) ions in a concentration of about 0.74M; the latter is larger than concentrations attainable by methods reported so far. Mixed hydrous chromium oxide does not exhibit a decrease in solubility in concentrated aqueous NaOH even after standing for several months at room temperature.

In the course of our investigations on some chromium(III) systems, a need had arisen for obtaining alkaline chromate(III) solutions — in particular solutions of sodium chromate(III) — which were to satisfy the following requirements: a) to be free from those anions that exhibit significant ligand-acting properties, e.g. Cl^- , SO_4^{2-} , and even NO_3^- ; b) to be as concentrated as possible in chromate(III) species.

The usual method of preparing sodium chromate(III) solutions is to dissolve hydrous chromium(III) oxide, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — obtained by precipitation from chromium(III) salts — in sodium hydroxide solutions of suitable concentration¹. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ must be freshly precipitated, since the precipitate undergoes a steady process of aging if left standing, i.e. a process of a 3-dimensional cross-linking that occurs initially through OH-bridge formation and subsequently leads to an oxo-bridged framework of Cr(III) sites^{2,3}. As a result of this process, the solubility of $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in aqueous NaOH rapidly diminishes with aging. In addition, it is very difficult to remove various anions adsorbed to $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — the anions (e.g. Cl^- or SO_4^{2-}) present in commercially available chromium(III) salts that were used as the starting materials — so that these anions get carried over into the sodium chromate(III) solutions.

Beside $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, there exists another type of hydrous chromium oxide containing chromium(III) species. It is prepared by treating CrO_3 by some aqueous organic reducing agent, notably ethanol⁴. It is thought that the material represents a mixed chromium oxide which in addition to the Cr(III) species also contains some higher oxidation states of chromium. This work has investigated the possibility of using this mixed hydrous chromium oxide (MIOX) for obtaining sodium chromate(III) solutions of appreciable concentration that would be free of the undesirable anions listed above.

EXPERIMENTAL

Reagents. All reagents were of *p. a.* purity and were used without further purification. $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ was prepared by the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Solutions of NaOH were prepared in the absence of CO_2 .

Instrumentation. The electronic spectra were measured using a Varian Superscan-3 recording UV-VIS spectrophotometer.

Preparation of MIOX. A literature procedure⁴ was followed, according to which CrO_3 is reduced by treatment with aqueous ethanol. However, instead of filtering the reaction product as directed by the literature, the reaction suspension was poured into a shallow open container and allowed to dry by standing in air at room temperature. Thus the yield — based on CrO_3 — was essentially quantitative. The product was a dark-brown material that on grinding gave a dark-yellow powder containing 38–42% (by weight) chromium (*vide infra*). The X-ray powder diffraction analysis⁵ showed the product to be an amorphous material.

Determination of the total chromium content in MIOX. For greater reliability, the material was analysed both gravimetrically and spectrophotometrically.

a) *Gravimetric procedure.* The determination was accomplished by dissolving a sample (≈ 0.15 g) in 5 cm^3 of 1:1 nitric acid with heating on a water bath. Next, the solution was made alkaline and the Cr(III) oxidized by the addition of bromine (in excess). The solution was then made acidic and all the chromium was precipitated and determined as BaCrO_4 .

b) *Spectrophotometric procedure.* The sample was treated as in the gravimetric procedure just described. Upon completion of oxidation, the excess bromine was removed by prolonged boiling of the weakly acidic solution. Then, sodium hydroxide was added to the solution in such an amount as to yield a chromium(VI) solution being 4.9 molar in NaOH. For this solution the electronic absorption was measured at 370 nm where for the chromate(VI) ion $\epsilon = 4800\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.⁷

The solubility studies. The solubility of MIOX was determined by suspending portions of about 0.05 g of a finely ground sample into 100 g of 9.96 molar (30% by weight) NaOH. The suspension was stirred in the absence of CO_2 , and the next portion of the sample was added only after the previous one had completely dissolved; this was monitored by visually observing the solution in a counterlight.

Analysis of the solution obtained by dissolving MIOX in aqueous NaOH. The total chromium content was calculated on the basis of the total chromium content in MIOX itself. The chromium(VI) content was determined by dissolving 0.02–0.03 g of MIOX in 1–2 cm^3 of 9.96 M NaOH, diluting the solution obtained until it was 4.9 M in NaOH, and measuring the electronic absorption of the resulting solution at 370 nm.

Treatment of the aged sodium chromate(III) solution. The gelatinous mass — obtained when a saturated solution of MIOX in 9.96 M is left standing at room temperature for about a month — has been treated as follows. It was suspended in water, the suspension filtered, the precipitate washed free of chromate(VI) ions and then dried at room temperature. The dried product was used to prepare a Nujol mull which was applied in the form of a film onto the inner side of a window of the spectrophotometric cuvette for the purpose of recording the electronic spectrum of the solid.

Determination of the molar absorptivity coefficients of the alkaline chromium(III) solution. A solution of 0.4353 g of $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.00163 mol) in 100 cm^3 4.9 M NaOH was prepared and its electronic spectrum — measured in a 10 mm path cuvette — was found to exhibit an absorption maximum at 590 nm with $A = 0.473$, and another at 426 nm with $A = 0.483$, which corresponds to the following values for the molar absorptivity coefficients: at 590 nm $\epsilon = 29\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 426 nm, $\epsilon = 30\text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

RESULTS AND DISCUSSION

When MIOX (containing 38–42% by weight Cr) is dissolved in concentrated aqueous NaOH, e.g. in 30% by weight NaOH, solutions are obtained containing both the chromate(III) as well as the chromate(VI) species; the Cr(III)/

/Cr(VI) molar ratio in such solutions is always greater than 2.5. This is obvious from the following facts. Alkaline chromate(VI) solutions exhibit an absorption maximum at 370 nm ($\epsilon = 4800$), whereas the alkaline chromate(III) solutions — obtained by dissolving $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in aqueous NaOH — show maxima at 590 nm ($\epsilon = 29$) and 426 nm ($\epsilon = 30$). The alkaline solution of MIOX has absorption maxima at 590 nm and 370 nm ($A_{590} : A_{370} \approx 0.02$), which is consistent with a simultaneous presence of the Cr(III) and Cr(VI) species in the solution. (The absorption maximum at 426 nm expected for the chromate(III) moiety is masked by a far more intense absorption — centered at 370 nm — due to the chromate(VI) species). Moreover, this spectrum is identical to the electronic spectrum of the solution of K_2CrO_4 and $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 4.9M NaOH, prepared in such a way as to contain the same Cr(III)/Cr(VI) molar ratio as the solution of MIOX in 4.9M NaOH (vide infra).

Although such solutions of MIOX in aqueous NaOH contain not only chromate(III), but also chromate(VI) ions, their chromate(III) concentration is higher than that attainable through dissolving $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in aqueous NaOH. For example, by dissolving MIOX containing 41.85% (by weight) Cr in 9.96M NaOH, a solution is obtained that is 0.74M in Cr(III). (This solution is also 0.26M in Cr(VI), so that the total chromium concentration is 1.0M, and the Cr(III)/Cr(VI) molar ratio is 2.85). On the other hand, if freshly prepared $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is used, it has not been possible to attain a Cr(III) concentration higher than 0.182M and that only if 14.6M NaOH is used as the solvent⁸.

Attempts to prepare even more concentrated chromate(III) solutions than about 0.74M by dissolving MIOX in still more concentrated aqueous NaOH proved unsuccessful. For example, when MIOX is stirred for as long as several days in 14.3M NaOH, the chromate(III) concentration in the resulting solution does not approach the value attainable with 9.96M NaOH.

Alkaline chromate(III) solutions are slowly oxidized by air to chromate(VI) solutions even at room temperature. This is true for such solutions no matter whether they were prepared from MIOX or from $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The oxidation process was established by observing changes in the electronic spectra of these solutions over longer time periods (20 days or more). Therefore, alkaline chromate(III) solutions had to be stored in the absence of air.

The solution of MIOX in 9.96M NaOH, containing chromate(III) in the above mentioned maximum concentration of 0.74M, is stable for about one month. After that period it gradually turns into a gelatinous mass due to aging. The electronic spectrum of the solid (in a Nujol film) obtained by washing the gelatinous

TABLE I. *Electronic spectra of some chromium(III) systems*

Material	Absorption maxima, nm	
Product of the aged Na-chromate(III) solution	583	406
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ^b	575	406.5
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, crystalline ^c	592	420
$\text{Cr}(\text{O},\text{OH})_3$, amorphous ^a	606	429
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ^c	602	463
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, obtained from $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^a	602	465

A^a film of powdered sample in Nujol. ^bIn aqueous solution^b ^cA diffuse reflectance spectrum^a.

mass free of CrO_4^{2-} ions, exhibits absorption maxima at 583 and 403 nm. In Table I these values are compared to the corresponding absorption maxima found for the related chromium(III) compounds.

Although the various spectra listed in Table I were taken under relatively different conditions, it is nevertheless possible to detect a trend of a shift of the absorption maxima toward higher wavelengths as the degree of cross-linking in the system (the „age“ of the system) increases: i.e. from the essentially monomeric $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ion, to the moderately cross-linked $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, to the thermally obtained and therefore highly cross-linked $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. In that respect, the spectrum of the solid formed in the aged sodium chromate(III) solutions indicates a comparatively low degree of cross-linking. This is not surprising in view of the fact that the aging process occurred at room temperature and the spectrum was taken soon after the solid phase had begun to separate from the solution. X-ray powder diffraction analysis of this solid shows it to be an amorphous material.¹⁰

MIOX differs from $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in that it does not lose its solubility on standing. While $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dissolves in aqueous NaOH only when freshly precipitated — since on standing it loses its solubility due to aging — MIOX dissolves in aqueous NaOH even after having been standing for several months; moreover, even after that period it yields the same concentration of chromate(III) in 9.96M NaOH as does the freshly synthesized material. This apparent absence of aging in such a solid is probably due to the presence of higher oxidation states of chromium in MIOX: the Cr(III) species, on the average, can no longer be situated in such immediate proximity of each other as they are in $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; for this reason, the process of cross-linking of the Cr(III) sites (i.e. aging) — first through OH-, and then through O-bridges — is less likely to occur.

The presence of chromate(VI) ions in chromate(III) solutions obtained by dissolving MIOX in aqueous NaOH is not inconsistent with the requirements set in the introductory part of this paper: the chromate(VI) ion exhibits only very weak ligand-acting properties.

ИЗВОД

МОГУЋНОСТ ПРИМЕНЕ МЕШОВИТОГ ХИДРАТИСАНОГ ОКСИДА ХРОМА ЗА ДОБИЈАЊЕ АЛКАЛНИХ РАСТВОРА ХРОМАТА(III)

ДУШАНКА Д. ВАСОВИЋ, ЂОРЂЕ Р. СТОЈАКОВИЋ и СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ

*Технолошко-металуришки факултет Универзитета у Београду, бр. 494,
11001 Београд*

Растварањем мешовитог хидратисаног оксида хрома у концентрованим воденим растворима NaOH добијају се раствори који садрже хромат(III)- и хромат(VI)-јоне у молском односу већем од 2,5 : 1, а у којима концентрација хромат(III)-јона износи око 0,74M, што је веће од концентрација које се могу постићи на до сада познате начине. Мешовити хидратисани оксид хрома не показује смањење растворљивости у концентрованим растворима NaOH ни после вишемесечног стајања на собној температури.

(Примљено 14. децембра 1982)

REFERENCES AND NOTES

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson, „*Advanced Inorganic Chemistry*“, 4 th Edition, John Wiley and Sons, New York 1980, p. 723
2. U. Meyenburg, O. Siroky, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1099 (1973)
3. C. F. Baes, R. E. Mesmer, „*The Hydrolysis of Cations*“, John Wiley and Sons, New York 1976, Ch. 10.3
4. R. F. Ruthruff, *Inorg. Synth.* **2**, 190 (1946)
5. The X-ray powder diffraction analysis was performed by Professor I. Krstanović of the Faculty of Mining and Geology at the University of Belgrade.
6. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th Edition, Longman, New York 1978 p. 459
7. A. J. Gordon, R. A. Ford, „*The Chemist's Companion*“, John Wiley and Sons, New York 1972, p. 213
8. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8 Auflage, Chrom, Teil B, System-Nummer 52, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim 1962
9. R. Giovanoli, W. Stadelmann, W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* **56**, 839 (1973)
10. The X-ray powder diffraction analysis was performed by Dipl. ing. S. Zec of the Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences in Vinča.

ДОБИЈАЊЕ ХЕКСАФЛУОРОКОБАЛТАТНЕ(III) КИСЕЛИНЕ И ХЕКСА- ФЛУОРОНИКОЛАТНЕ(II) КИСЕЛИНЕ У ВОДЕНОМ РАСТВОРУ И У ОБЛИКУ КРИСТАЛОХИДРАТА

ВЕРА Ч. ШЋЕПАНОВИЋ, СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ и
СЛОБОДАНКА Р. МАРИНКОВИЋ

*Завод за општу и неорганску хемију, Технолошко-металушки факултет Универзитета
у Београду, б. бр. 494 11001, Београд*

(Примљено 7. децембра 1982)

По аналогији са раније изведеним синтезама хексафлуороалуминијумове(III) киселине ($H_3[AlF_6]$) из $Al(OH)_3$ и HF и хексафлуорофератне(III) киселине ($H_3[FeF_6]$) из $Fe(OH)_3$ и HF вршени су први покушаји синтезе хексафлуорокобалтатне(III) киселине ($H_3[CoF_6]$) и хексафлуорониколатне(II) киселине ($H_4[NiF_6]$) реакцијом $Co(OH)_3$, односно $Ni(OH)_2$ са раствором HF . Констатовано је да се при реакцији свеже сталоженог $Co(III)$ -хидроксида са раствором 38% HF добија бистар раствор црвено-љубичасте боје, који има киселу реакцију, $pH = 2,63$. При реакцији свеже сталоженог никл(II)-хидроксида са раствором 38 % HF добијен је бистар раствор зелене боје, $pH = 2,85$. Упарављем синтетизованих раствора на воденом купатилу издвојени су кристали који су испитани квалитативном ИЦ-анализом. Утврђено је да хемијски састав кристала одговара формулама: $H_3[CoF_6] \cdot xH_2O$ и $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$. Резултати испитивања синтетизованих раствора помоћу флуоридне јон-селективне електроде, такође су потврдили да су у синтетизованим растворима присутне киселине $H_3[CoF_6]$ и $H_4[NiF_6]$.

Комплексне киселине са флуоридним лигандима још увек су недовољно проучене. Осим комплексних киселина флуора са бором и силицијумом, $H[BF_4]$ и $H_2[SiF_6]$, познате су и комплексне киселине флуора са алуминијумом и гвожђем, $H_3[AlF_6]$ и $H_3[FeF_6]$, које су тек недавно синтетизоване и само делимично проучене^{1,2}.

У литератури могу се наћи подаци о неким солима комплексних киселина Co и Ni са флуоридним лигандима, као на пример: $K_3[CoF_6]$, $K_2Na[CoF_6]$, $Na_3[CoF_6]$, $Li_3[CoF_6]$, $Rb_3[CoF_6]$, $Cs_3[CoF_6]$, $Ba_3[CoF_6]_2$, $Na_4[NiF_6]$, $K_4[NiF_6]$ ³⁻¹. Све ове соли добијене су искључиво „сувим путем“, тј. најчешће синтезом простих флуорида на високим температурама.

По аналогији са поступцима, које су разрадили Шћепановић и други^{1,2}, за добијање $H_3[AlF_6]$ и $H_3[FeF_6]$ у овом раду су вршени покушаји добијања $H_3[CoF_6]$ и $H_4[NiF_6]$ реакцијом свеже сталожених $Co(III)$ и $Ni(II)$ -хидроксида са раствором HF .

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Добијање раствора $H_2[CoF_6]$

Талози кобалт(III)-хидроксида добијени су реакцијом 1 М раствора $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 1 М раствора КОН уз додаток 3%-ног раствора H_2O_2 [ради оксидације $Co(II)$ у $Co(III)$], на собној температури и на топло благим загревањем реактаната испод тачке кључања. После таложења и филтрирања талози су испрани дестилисаном водом до престанка реакције на NO_3^- -јонове.

Испрани талози су одмах са филтра квантитативно пренети у пехар од пластичне масе. Затим је додата одмерена количина раствора 38% HF. Реактанти су узети у стехиометријским количинама према једначини:



Огледи су изведени на собној температури.

Талози кобалт(III)-хидроксида, добијени било на хладно било на топло, реаговали су са раствором HF, али не квантитативно. Нешто боље је прореаговао талог кобалт(III)-хидроксида добијен на топло. Међутим у оба случаја један мањи део талога није прореаговао. Део талога који није прореаговао са HF одвојен је цеђењем, испран, осушен, а затим је снимљен инфрацрвени спектар на спектрофотометру Perkin-Elmer 397. Квалитативном ИЦ-анализом утврђено је да ова супстанца представља кобалт(III)-оксидхидроксид, $CoOON$.

Раствор добијен реакцијом кобалт(III)-хидроксида и 38%-ног раствора HF је бистар, има првено-љубичасту боју, $pH = 2,63$ (измерено помоћу дигиталног pH-метра фирме Radiometer, тип M62).

Концентрација слободних F^- јона у раствору одређена је помоћу флуоридне јон-селективне електроде фирме Radiometer, тип F 1052. У 0,41 М раствору $H_2[CoF_6]$ (концентрација раствора је срачуната према количини полазних реактаната) концентрација слободних F^- јона износила је $5,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol } F^-/\text{dm}^3$, што представља 1,76% од укупне количине F^- јона унетих преко HF.

Добијање раствора $H_4[NiF_6]$

Никл(II)-хидроксид је припремљен из 1 М раствора $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ таложењем помоћу 1 М раствора КОН, на собној температури. После таложења и филтрирања талог је испран до престанка реакције на Cl^- -јонове, а затим је квантитативно пренет у пехар од пластичне масе. На влажан талог додата је одмерена количина 38%-ног раствора HF, према једначини:



Оглед је извршен на собној температури.

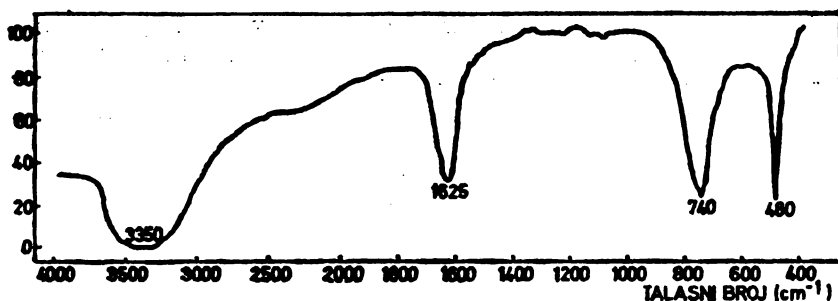
Талог никл(II)-хидроксида је веома брзо, готово тренутно, прореаговао са раствором HF. Добијени раствор је био бистар, зелене боје, кисео. pH вредност раствора износила је 2,85.

Концентрација слободних F^- -јона у 0,46 М раствору $H_4[NiF_6]$ (концентрација такође израчуната на основу количине полазних реактаната) износила је $6,89 \cdot 10^{-2} \text{ mol } F^-/\text{dm}^3$, што представља 2,49% од укупне количине F^- -јона унете преко флуороводоничне киселине.

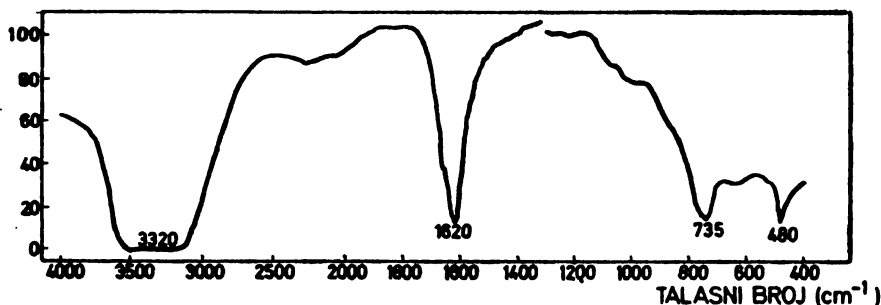
Добијање кристалохидрата $H_2[CoF_6] \cdot xH_2O$ и $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$

Упаравањем на воденом купатилу првено-љубичастог раствора добијеног реакцијом $Co(III)$ -хидроксида и раствора HF, као и зеленог раствора добијеног реакцијом $Ni(II)$ -хидроксида и раствора HF добијени су у првом случају кристали розе-љубичасте, а у другом случају зелене боје. Издвојени кристали су сушени на собној температури, а затим су снимљени њихови инфрацрвени спектри на спектрофотометру Perkin-Elmer 397 (слике 1 и 2).

У ИЦ-спектру розе-љубичастих кристала (слика 1) налазе се следеће траке: — код 480 cm^{-1} , за коју су Cotton и Meyers^{3,4} и Peacock⁵ утврдили да припада $[CoF_6]^{2-}$ -јоновима;



Слика 1 Figure. Инфрацрвени спектар $H_2[CoF_6] \cdot xH_2O$
Infrared spectrum of $H_2[CoF_6] \cdot xH_2O$



Слика 2 Figure. Инфрацрвени спектар $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$
Infrared spectrum of $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$

— у области $3500\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$ и $1650\text{—}1610\text{ cm}^{-1}$, које према Gadsden-у⁶ и Nakamoto-у одговарају молекулама воде присутним у кристалној решетци; ови молекули H_2O су везани слабом везама (водоничним или јон-диполним) и налазе се у спољној сфери комплекса;

— код 740 cm^{-1} , која није могла са потпуном сигурношћу да се дефинише, али за коју може да се претпостави, на основу прегледа литературе⁶⁻⁸, да потиче од вибрације кристалне решетке.

У ИЦ-спектру зелених кристала (слика 2) налазе се траке:

- код 480 cm^{-1} , која према литератури⁶ одговара $[NiF_6]^{4-}$ -јоновима;
- у области $3500\text{—}3100\text{ cm}^{-1}$ и $1650\text{—}1610\text{ cm}^{-1}$, која одговара молекулама воде присутним у кристалној решетки у спољној сфери комплекса^{6,7};
- код 735 cm^{-1} , која не може са сигурношћу да се дефинише, али може да се доведе у везу са вибрацијом кристалне решетке⁶⁻⁸.

На основу ИЦ-спектра розе-љубичастих и зелених кристала следи да се њихов хемијски састав може да представи хемијским формулама: $H_2[CoF_6] \cdot xH_2O$ и $H_4[NiF_6] \cdot xH_2O$.

ДИСКУСИЈА И ЗАКЉУЧАК

Као докази да синтетизовани кисели раствори заиста садрже комплексне киселине кобалта(III) и никла(II) са флуоридним лигандима могу да послуже: а) резултати ИЦ-анализе кристалохидрата добијених упаравањем наведених раствора и б) резултати квантитативног одређивања слободних F^- -јонова у овим растворима.

У ИЦ-спектрима кристала, издвојених при упаравању синтетизованих киселих раствора, нађене су траке код 480 cm^{-1} , које потврђују присуство комплексних јонова $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{NiF}_6]^{4-}$.

Одређивањем концентрације слободних флуоридних јонова, помоћу јон-селективне електроде, нађено је да је готово сав унети флуор комплексно везан. Наиме, у раствору комплексне киселине кобалта(III) од укупно унетог флуора у облику слободних F^- јонова нађено је 1,76%, а преосталих 98,24% флуора је комплексно везано. У раствору комплексне киселине никла(II) нађено је 2,49% слободних флуоридних јонова и 97,51% комплексно везаног флуора.

На основу изведених испитивања може да се закључи да су добијене комплексне киселине $\text{H}_2[\text{CoF}_6]$ и $\text{H}_4[\text{NiF}_6]$ у раствору и у облику кристало-хидрата.

S U M M A R Y

THE PREPARATION OF HEXAFLUOROCOBALTIC ACID AND HEXAFLUORONICKELIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION AND IN THE HYDRATED FORM

VERA Č. ŠČEPANOVIĆ, SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ and SLOBODANKA R. MARINKOVIĆ

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade University, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

In analogy to the earlier performed syntheses of hexafluoroaluminic acid ($\text{H}_2[\text{AlF}_6]$) from $\text{Al}(\text{OH})_3$ and HF and hexafluoroferric acid ($\text{H}_2[\text{FeF}_6]$) from $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and HF, preliminary attempts were carried out in synthesizing hexafluorocobaltic acid ($\text{H}_2[\text{CoF}_6]$) and hexafluoronickelic acid ($\text{H}_2[\text{NiF}_6]$) by reacting $\text{Co}(\text{OH})_3$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$, respectively, with aqueous HF. It was found that when freshly precipitated Co(III) hydroxide is reacted with a 38% aqueous HF a clear red-violet solution is obtained, which is acidic with a $\text{pH} = 2.63$. When freshly precipitated Ni(II)-hydroxide is reacted with the 38% aqueous HF a clear green solution is obtained, $\text{pH} = 2.85$. By evaporating the freshly synthesized solutions, on a water bath, crystals were separated which were characterized through a qualitative IR analysis. It was found that the chemical composition of the crystals corresponds to the following formulas: $\text{H}_2[\text{CoF}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_4[\text{NiF}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The results obtained by examining the synthesized solutions by means of a fluoride ion-selective electrode further confirmed that in such solutions the existing species are $\text{H}_2[\text{CoF}_6]$ and $\text{H}_4[\text{NiF}_6]$.

(Received 7 December 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Ščepanović, S. Radosavljević, J. Mišović, *J. Fluorine Chem.* **3**, 403 (1973)
2. B. Шћепановић, С. Радосављевић, С. Маринковић, *Гласник Хем. друштва Београд* **44**, 303 (1979)
3. F. A. Cotton, M. D. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5023 (1960)
4. M. D. Meyers, F. A. Cotton, *Ibid.* **82**, 5027 (1960)
5. R. D. Peacock, D. M. Sharp, *J. Chem. Soc.* 2762 (1959)
6. I. A. Gadsden, „*Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*”, Butterworth Publ. Co., Ltd., London 1975
7. K. Nakamoto, „*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, John Wiley and Sons, New York, Brisbane, Toronto 1978
8. R. A. Nyquist, R. O. Kagel, „*Infrared Spectra of Inorganic Compounds*”, Academic Press, New York and London 1971.

ISOTONIC MEASUREMENTS OF AQUEOUS MIXTURES OF POTASSIUM SULPHATE AND MAGNESIUM SULPHATE

ROZALIJA R. NINKOVIĆ and DUŠAN N. RADOVANOVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11000 Belgrade, Yugoslavia

(Received 2 December 1982)

Isotonic measurements have been made of K_2SO_4 - $MgSO_4$ mixtures at 25°C over an ionic strength of 1.5 to 5.5 mol/kg, the ionic strength fractions of the mixtures being approximately 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 in either salt. The results are interpreted using mixed-electrolyte treatments.

Of the three-component aqueous solutions with a common ion which can be formed in M-N-X-Y systems, where M = K, N = Mg, X = Cl and Y = SO_4 , only the system K_2SO_4 - $MgSO_4$ has not been studied by the isotonic method. To complete this series we have made isotonic measurements of this system. The results are reported here.

EXPERIMENTAL

The isotonic apparatus used in this work was similar to that of Robinson and Stokes¹. It consisted of a glass vacuum desiccator mounted on a rocking mechanism, a goldplated copper block (17 cm in diameter and 2.5 cm thick) and twelve gold plated silver dishes. The dishes with hinged lids were 3 cm in diameter and 2 cm deep. In each dish four glass balls were placed to intensify the stirring. To prevent spattering of the solutions during evacuation, the desiccator with dishes was never connected directly to the vacuum pump, but to an empty desiccator of the same volume which acted as an intermediary reservoir between the desiccator with dishes and the pump. When the vapor pressure of water was reached the evacuation was repeated ten more times. At the beginning of each experiment, several drops of water were placed in the central space of the copper block to help sweep out the air in the vessel during evacuation and to reduce evaporation from the solutions. Also a few drops of water were placed on the block to ensure a good thermal contact between the block and each dish. The equilibrium periods in the $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ thermostat lasted from two to nine days. After the allowed time the dishes were closed and the vacuum was then broken. The dishes were weighed and the solution masses were corrected to their "in vacuo" values². Another experiment was begun by adding a few drops of water to each dish and reevacuating. Potassium chloride was used as the isotonic reference. The stock solution was analysed by gravimetric analysis using $AgNO_3$. Stock solutions of K_2SO_4 and $MgSO_4$ were made from reagent grade salts and analysed by the gravimetric method using $BaCl_2$. The salt mixtures were prepared simply by mixing the proper amounts of each solution.

RESULTS

The results of the isopiestic measurements are given in Table I. Here we have tabulated v_{RMRO} for the reference solution of KCl, ionic strength fractions

y_A and osmolality fractions x_A for K_2SO_4 , the total molality of solutions $\sum v_B m_B$, ionic strength I and osmotic coefficients ϕ .

TABLE I. *Isopiestic data for the system $K_2SO_4(A)$ - $MgSO_4(B)$ - H_2O*

$v_B m_B / \phi_B$ (mol/kg)	y_A	x_A	$\sum v_B m_B$ (mol/kg)	I (mol/kg)	ϕ
1.8192	0.0000	0.0000	3.0922	6.1844	0.5883
	0.1978	0.3303	3.2917	5.4959	0.5527
	0.3976	0.5690	3.2332	4.6268	0.5627
	0.6062	0.7548	3.0644	3.8158	0.5937
	0.7966	0.8868	2.9170	3.2474	0.6237
	1.0000	1.0000	satur.	satur.	—
1.3209	0.0000	0.0000	2.4180	4.8360	0.5463
	0.1978	0.3303	2.4255	4.0497	0.5446
	0.3976	0.5690	2.3064	3.3006	0.5727
	0.6062	0.7548	2.1611	2.6911	0.6112
	0.7966	0.8868	2.0590	2.2922	0.6415
	1.0000	1.0000	2.0259	2.0259	0.6520
1.1795	0.0000	0.0000	2.1998	4.3996	0.5362
	0.1998	0.3331	2.1502	3.5840	0.5486
	0.4054	0.5769	2.0282	2.8864	0.5816
	0.6026	0.7520	1.9092	2.3826	0.6178
	0.8099	0.8950	1.8051	1.9947	0.6534
	1.0000	1.0000	1.7226	1.7226	0.6847
1.0784	0.0000	0.0000	2.0276	4.0552	0.5319
	0.1978	0.3303	1.9731	3.2943	0.5466
	0.3976	0.5690	1.8379	2.6333	0.5868
	0.6062	0.7548	1.7306	2.1550	0.6231
	0.7966	0.8868	1.6456	1.8320	0.6553
	1.0000	1.0000	1.5654	1.5654	0.6889
0.9109	0.0000	0.0000	1.7310	3.4620	0.5262
	0.1998	0.3331	1.6478	2.7466	0.5528
	0.4054	0.5769	1.5337	2.1827	0.5939
	0.6026	0.7520	1.4434	1.8014	0.6311
	0.8099	0.8950	1.3650	1.5084	0.6673
	1.0000	1.0000	1.2987	1.2987	0.7014
0.8911	0.0000	0.0000	1.7062	3.4124	0.5223
	0.1978	0.3303	1.6155	2.6973	0.5516
	0.3976	0.5690	1.4981	2.1439	0.5948
	0.6062	0.7548	1.4014	1.7450	0.6359
	0.7966	0.8868	1.3353	1.4865	0.6673
	1.0000	1.0000	1.2723	1.2723	0.7004

The ionic strength fraction is defined as $y_A = I_A/I$, where I is the total ionic strength of the solution on the molality scale and I_A the ionic strength of the component A. The osmolality fraction is given by

$$x_A = \frac{v_A m_A}{\sum v_B m_B}$$

TREATMENT OF RESULTS

The experimental results were treated by applying the equations of Scatchard³, Scatchard-Rush-Johnson⁴ and Pitzer-Kim first without⁵ and then by introducing the electrostatic terms of higher order⁶.

The treatment of the results was done in such a way to make it possible:

— to check the applicability of the procedures mentioned for a prediction of the osmotic coefficient ϕ' (thermodynamic properties) of the multicomponent electrolyte solutions on the basis of osmotic coefficients (thermodynamic properties) of pure electrolyte solutions,

— to evaluate the coefficients by means of which it is possible:

a) to fit the dependence of the osmotic coefficient of a mixed electrolyte solution on the composition and ionic strength of the solution,

b) to calculate the mean ionic activity coefficients of K_2SO_4 and $MgSO_4$ in a solution on the basis of molality.

Since the solubility of K_2SO_4 in water at 25° is approx. 0.7 mol/kg, the treatment of results could have been done only within a limited range of ionic strengths (up to $I = 2.1$ mol/kg).

APPLICATION OF THE SCATCHARD EQUATION

Scatchard's expanded equation for the computation of the osmotic coefficient used in this system reads as follows:

$$\phi = x_A \phi_A^* + x_B \phi_B^* + \frac{2y_A y_B}{1 + y_A} \left[b_{AB}^{(0,1)} I + b_{AB}^{(0,2)} I^2 + b_{AB}^{(0,3)} I^3 + b_{AB}^{(1,2)} (y_A - y_B) I \right] \quad (1)$$

and

$$\phi' = x_A \phi_A^* + x_B \phi_B^* \quad (2)$$

where:

ϕ_A^* and ϕ_B^* stand for the osmotic coefficients of pure A and B electrolyte solutions having the same ionic strength as the mixed solution; $b_{AB}^{(0,1)}, \dots, b_{AB}^{(1,2)}$ stand for parameters which were functions of temperature, pressure, solvent and also the properties of solutes indicated in the index.

The values of the osmotic coefficients of the pure electrolyte solutions were calculated using the Pitzer equation for ϕ' and the corresponding parameters for K_2SO_4 ⁸ and $MgSO_4$ ⁹ solutions.

The parameter values $b_{AB}^{(i,j)}$ calculated by the least squares method using the data from Table I and eq. 1, are given in Table II, together with the corresponding values of the standard deviation σ of the measured and calculated osmotic coefficient value.

TABLE II. $b_{AB}^{(i,j)}$ parameters for the system $K_2SO_4(A)$ - $MgSO_4(B)$ - H_2O

$b_{AB}^{(0,1)}$	$b_{AB}^{(0,2)}$	$b_{AB}^{(0,3)}$	$b_{AB}^{(1,2)}$	$\sigma \times 10^3$
-0.50484	0.24758	—	—	25.6
—	-0.02415	0.00743	0.00098	0.81
—	-0.02198	0.00643	—	0.78
—	-0.00916	—	—	1.3
—	—	—	—	9.4

If Harned's rule of linear dependence of the mean ionic activity coefficient on at least one (if not more) component of a mixed electrolyte solution at constant ionic strength, was accepted, the parameters would have the following values:

$$b_{AB}^{(0,1)} = -0.17623 \, b_{AB}^{(0,2)} = 0.08387 \text{ and } b_{AB}^{(1,2)} = -\frac{1}{3} b_{AB}^{(0,2)}; \sigma = 11 \times 10^{-8}$$

APPLICATION OF THE SCATCHARD-RUSH-JOHNSON EQUATION

If the interaction coefficient of two ions of the same sign in the form of $B_{MMMN}^{(2,3)}$ could be considered negligible, the osmotic coefficient of the mixed electrolyte solution with $K(M)$, $Mg(N)$ and $SO_4(Y)$ ions would then be:

$$(\phi - 1) = (\phi - 1)' + \frac{1}{\frac{x_M}{z_M} + \frac{x_N}{z_N} + \frac{x_Y}{z_Y}} \left\{ x_M x_N x_Y \left[B_{MN}^{(0,1)} m' + B_{MNY}^{(0,2)} m'^2 + B_{MNY}^{(0,3)} m'^3 + \right. \right. \\ \left. \left. + (x_M - x_N) (B_{MMN}^{(1,2)} m'^2 + B_{MMNY}^{(1,3)} m'^3) \right] \right\} \quad (3)$$

and

$$(\phi - 1)' + \frac{1}{\frac{x_M}{z_M} + \frac{x_N}{z_N} + \frac{x_Y}{z_Y}} \left\{ x_M x_Y \left[A_Y (z_M + z_Y) \frac{Z_{MY}}{a'_{MY}} + B_{MY}^{(1)} m' + B_{MY}^{(2)} m'^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + B_{MY}^{(3)} m'^3 + \dots \right] + x_N x_Y \left[A_Y (z_N + z_Y) \frac{Z_{NY}}{a'_{NY}} + B_{NY}^{(1)} m' + B_{NY}^{(2)} m'^2 + B_{NY}^{(3)} m'^3 + \dots \right] \right\} \quad (4)$$

where:

A_Y — the Debye-Hückel limiting coefficient for the practical mean activity coefficient

z_i — the absolute value of ion charge, $i = M, N, Y$

x_i — the equivalent ion fraction, $i = M, N, Y$

m' — the equivalent solution concentration

$B_{MY}^{(i)}, B_{NY}^{(i)}$ — the coefficients dependent on the temperature, pressure, solvent and solute properties, as indicated in the index, $i = 1, 2, 3 \dots$

$B_{MN}^{(0,1)}, \dots, B_{MMNY}^{(1,3)}$ — interaction coefficients of ions marked in the index, irrespective of the solution composition.

Type Z/a' variables were defined as:

$$\frac{Z}{a'} = \frac{1}{A^3 I} \left[(1 + AI^{1/2}) - 2 \ln(1 + AI^{1/2}) - \frac{1}{1 + AI^{1/2}} \right] \quad (5)$$

where A is the coefficient in the one parameter Debye-Hückel equation for ϕ .

Two-ion parameters of the type $B_{MY}^{(i)}$ and $B_{NY}^{(i)}$ are related to the expanded Debye-Hückel equation coefficients¹⁰ by:

$$B_{BY}^{(1)} = \frac{(z_N + z_Y)^2}{2 z_N z_Y} B$$

$$B_{BY}^{(2)} = \frac{(z_N + z_Y)^3}{4 z_N z_Y} \quad C \quad (6)$$

$$B_{BY}^{(3)} = \frac{(z_N + z_Y)^4}{8 z_N z_Y} \quad D$$

Lietzke and Stoughton gave the values of the A , B , C and D for the aqueous solutions of $MgSO_4$ at 25° , so that $A = 1.37486$, $B_{NY}^{(1)} = -10.84984 \times 10^{-3}$, $B_{NY}^{(2)} = 33.70544 \times 10^{-3}$ and $B_{NY}^{(3)} = -15.19432 \times 10^{-4}$.

An attempt to approximate the experimental values of ϕ for K_2SO_4 solutions which were gathered in the Robinson-Stokes¹¹ monograph, by the expanded Debye-Hückel equation did not give a good agreement between the experimental and computation values for ϕ . For that reason, in order to calculate the contribution of K_2SO_4 to the $(\phi-1)'$ value, the Pitzer expression was used for the approximation of the ϕ value. The comparison of expression (4) to Pitzer's expression for ϕ produces:

$$A_Y \frac{Z}{a'} = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + 1.2 I^{1/2}} \quad (7)$$

and

$$B^{(1)} = B^\phi \quad (8)$$

where: A_ϕ — the Debye-Hückel limiting coefficient for ϕ ($A_\phi = 1/3 A_Y$), B^ϕ — parameter, a function of the electrolyte and the ionic strength. The $B_{MY}^{(2)}$ and $B_{MY}^{(3)}$ coefficients in expression (4) then become zero.

The dependence of the equivalent concentration on the solution ionic strength is given by:

$$m' = \left(1 + \frac{y_A}{2} \right) \frac{I}{2} \quad (9)$$

TABLE III. Equivalent fractions of the ions in the system $K_2SO_4(A)$ - $MgSO_4(B)$ - H_2O

y_A	x_M	x_N
0.1978	0.2474	0.7526
0.3976	0.4681	0.5319
0.6062	0.6724	0.3276
0.7966	0.8393	0.1607
0.1998	0.2498	0.7502
0.4054	0.4762	0.5238
0.6026	0.6691	0.3309
0.8099	0.8503	0.1497

The equivalent fraction of the SO_4 ion in all solutions of this system equals one. The relation between the ionic strength fractions of K_2SO_4 and the equivalent fractions of $K(M)$ and $Mg(N)$ ions is given in Table III.

The $B_{MN}^{(0,1)}$ and $B_{MN}^{(1,2)}$ coefficients are common to $K_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ and $KCl-MgCl_2-H_2O$ systems and their values were determined using the data for both systems¹².

The interaction parameters for this system, determined by the least squares method on the basis of data from Table I and eq. (3), are: $B_{MN}^{(0,1)} = 0.09827$, $B_{MNY}^{(0,2)} = -0.17593$, $B_{MMN}^{(1,2)} = -0.00637$, $B_{MMNY}^{(0,3)} = 0.06500$ and $B_{MMNY}^{(1,3)} = -0.00560$.

APPLICATION OF THE PITZER-KIM EQUATION

According to Pitzer and Kim, the osmotic coefficient of the mixed electrolyte solution equals:

$$(\phi - 1) = (\phi' - 1) + \frac{2m_{MN}}{m_M + m_N + m_Y} \left[\theta_{MN} + m_Y \psi_{MNY} + I\theta'_{MN} \right] \quad (10)$$

$$(\phi' - 1) = \frac{1}{m_M + m_N + m_Y} \left\{ 2If^\phi + 2m_{MN} \left[B_{MY}^\phi + \frac{\sum m_i}{(z_M + z_Y)^{1/2}} C_{MY}^\phi \right] + 2m_{NMY} \left[B_{NY}^\phi + \frac{\sum m_i}{(z_N + z_Y)^{1/2}} C_{MY}^\phi \right] \right\} \quad (11)$$

The values for B^ϕ and C^ϕ parameters, needed for the calculation of the $(\phi' - 1)$ value could be found in literature^{8,9}. The value f^ϕ is defined by the right hand side of eq. (7).

The dependence of the θ parameter of the ionic strength being neglected, eq. (10) reduces to the linear form:

$$(\phi - \phi') \frac{\sum m_i}{2m_{MN}} = \theta_{MN} + m_Y \psi_{MNY} \quad (12)$$

The θ_{MN} parameter is then equal to the intercept, and the ψ_{MNY} to the slope in a plot of the left side of this equation against m_Y .

The values of the parameters thus obtained are: $\theta_{MN} = -0.179$ and $\psi_{MNY} = 0.110$, with the correlation coefficient r being 0.79.

By examining the effect of higher order electrostatic terms on the thermodynamic properties of both pure and mixed electrolyte solutions, Pitzer found that these properties were related to the mixing of ions of the same sign, and that they exist only in unsymmetrically charged ions. He assumed that these effects could be seen in the θ parameter for the mixture and he distributed it as follows:

$$\theta_{MN} = \theta_{MN}(s) + \theta_{MN}(e) \quad (13)$$

where: $\theta_{MN}(e)$ — the contribution originating from the higher order electrostatic terms and $\theta_{MN}(s)$ — a combined effect of short range forces and the use of molalities instead of concentration.

Pitzer gives expressions by means of which $\theta_{MN}(e)$ and $\theta'_{MN}(e)$, as well as the corresponding $\sigma'(e)$, could have been calculated. The $\theta_{MN}(s) = -0.0951$ and $\psi_{MNY} = 0.0629$ values were obtained from the straight line equation similar to eq. (12), the corresponding term on the right hand side being $\sigma - \sigma'(e)$. The straight line correlation coefficient was 0.59.

DISCUSSION AND CONCLUSION

The applicability of some procedures for the prediction of the properties of mixed electrolyte solutions can best be seen from the data listed in Table IV. In this table standard deviations are given for the fits of the data using two-ion terms and all — interaction terms (that is for equations (1), (3) and (10), first without higher order electrostatic terms and than by introducing them).

TABLE IV. Standard deviations for the fits of the data

Method of data treatment	Two-ion terms	All terms
Scatchard	9.4×10^{-3}	0.78×10^{-3}
Scatchard-Rush-Johnson	3.7×10^{-3}	0.90×10^{-3}
Pitzer-Kim	12.9×10^{-3}	0.80×10^{-3}
Pitzer-Kim with higher order electrostatic terms	10.0×10^{-3}	0.80×10^{-3}

Table IV shows that the Scatchard-Rush-Johnson procedure is the best for the prediction of properties in this system on the basis of known properties for two-ion solutions. A somewhat poorer agreement between the experimental and the calculated values for σ when using all terms in the Scatchard-Rush-Johnson method may be attributed to the combination of data from two three-ionic systems.

The calculated values of the mean ionic activity coefficients of K_2SO_4 and $MgSO_4$ by using Scatchard and Pitzer-Kim parameters exhibit good mutual agreement. The values obtained by the application of the Scatchard-Rush-Johnson equation differ considerably from these values. This difference has to be attributed to a poor agreement of the approximate expressions for $\ln \gamma$ for $MgSO_4$ (the Lietzke-Stoughton and Pitzer equations).

The dependence of $\ln \gamma$ for K_2SO_4 and $MgSO_4$ on the ionic strength fraction for the $\ln \gamma$ values calculated by the Scatchard method is given in Fig. 1. As it can be seen, an addition of $MgSO_4$ to a K_2SO_4 solution causes the γ of K_2SO_4 to grow. An increase of the K_2SO_4 fraction in the $MgSO_4$ solution causes a non-linear drop of $\ln \gamma$ for $MgSO_4$. This drop may be a result of a decrease of the ion-solvent interaction in the $MgSO_4$ solution.

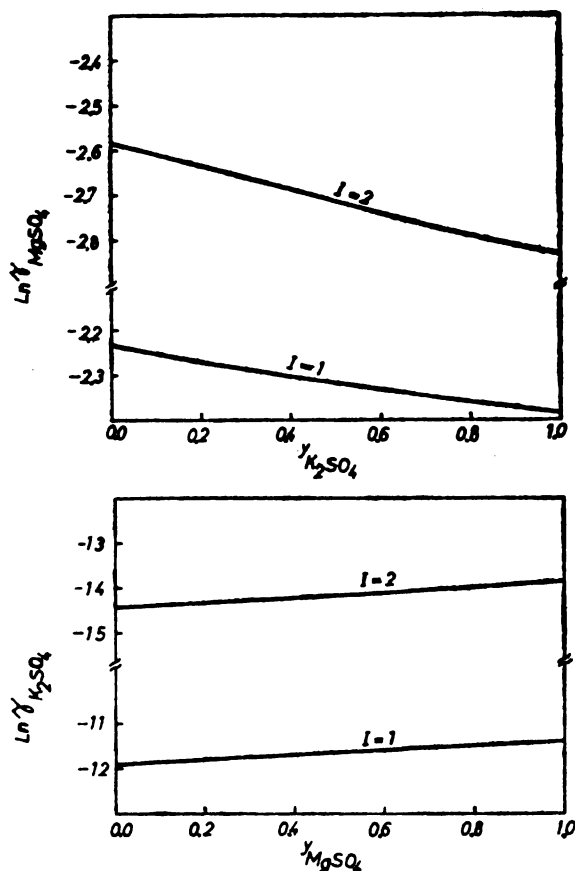


Fig. 1. Activity coefficients of K_2SO_4 and $MgSO_4$ in the system K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O

ИЗВОД

ОСМОТСКИ КОЕФИЦИЈЕНТИ У СИСТЕМУ КАЛИЈУМСУЛФАТ — МАГНЕЗИЈУМСУЛФАТ — ВОДА

РОЗАЛИЈА Р. НИНКОВИЋ и ДУШАН Н. РАДОВАНОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду

Изотоничном методом су одређени осмотски коефицијенти раствора K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O на температури 25° у опсегу јонске јачине од 1,5 до 5,5 mol/kg и уделу јонске јачине сваке соли приближно 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8. Резултати су обрађени савременим поступцима који се користе за вишеккомпонентне растворе електролита.

(Примљено 2. децембра 1982.)

REFERENCES

1. R. Robinson, R. Stokes, *J. Phys. Chem.* **65**, 1954 (1961)
2. D. Prokić, Private communication
3. G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2636 (1961)
4. G. Scatchard, R. Rush, J. Johnson, *J. Phys. Chem.* **74**, 3786 (1970)
5. K. S. Pitzer, J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5710 (1974)
6. K. S. Pitzer, *J. Solution Chem.* **4**, 249 (1975)
7. K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **77**, 268 (1973)
8. K. S. Pitzer, K. S. G. Mayorga, *Ibid.* **77**, 2300 (1973)
9. K. S. Pitzer, K. S. G. Mayorga, *J. Solution Chem.* **3**, 539 (1974)
10. M. Lietzke, R. Stoughton, *J. Phys. Chem.* **96**, 508 (1962)
11. R. Robinson, R. Stokes „*Rastvory elektrolitov*”, (translation) 2nd ed, Izdatel'stvo inostrannoi literatury, Moscow 1963, p. 571.
12. R. Ninković, *Doctoral thesis*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, 1980.

GHDB-869

UDC 666.322.4:541.183.12

Original scientific paper

MIGRATION OF OCTAHEDRAL CATIONS FROM THE CRYSTAL LATTICE TO AN EXCHANGEABLE POSITION IN THE H-FORM OF MONTMORILLONITE

MILENKO MARIČIĆ, MARIJA TECILAZIĆ-STEVENOVIĆ, LJILJANA KOSTIĆ-
-GVOZDENOVIC and TOMA JANAČKOVIĆ

*Bureau of Civil Engineering, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, University of
Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 2 December 1982)

The results obtained in the preparation of homoionic calcium and sodium forms of montmorillonite, by the standard ion exchange resin technique, were anomalous. The starting experimental material was montmorillonite separated from bentonite „Jelenkovac” found in the Zaplanje region of the Socialist Republic of Serbia. The fraction of the material was below 2 micrometers and the ion exchange resin used was Dowex-50 in the H-form. The application of this method involved previous preparation of the H-form of clay by first passing the clay suspension through a column with an H-form exchanger and then neutralizing it with the hydroxides of the desired cations. Besides the exchangeable Ca and Na ions, the results also showed the presence of aluminium in the exchangeable position with a simultaneous increase of the cation exchange capacity. This points out that during the treatment of montmorillonite with H-resin (pH = 3.6) the aluminium from the crystal structure has moved to the exchangeable position. This supports the statement that montmorillonite of the H-form is unstable.

The unit montmorillonite structure cell is negatively charged. This excess of charge is compensated by the adsorption of exchangeable cations into the inter-layer space of the structure:



The exchangeable cations are capable of the ion exchange reaction and the cation exchange capacity (CEC) is their quantitative measure.

The „column” method of the preparation of homoionic clay forms¹ involves a slow passing of the clay suspension through a column with an ion exchanger saturated with the desired ion. If the resin exchanger is saturated with the M_1 ion, and the clay is saturated with $M_2, M_3, \dots, M_n$ ions, the exchange can be written: resin exchanger M_1 + clay $M_1, M_3, \dots, M_n$ = resin exchanger — $M_2, M_3, \dots, M_n$ + clay — M_1 .

A study of the exchange reaction in which hydrogen takes part is made difficult by the instability of the H-forms of clay, as supported by the works of Gilbert and Laudelout². In fact, the H^+ ions in the exchangeable position are easily displaced by aluminium from the crystal lattice.

The aim of this paper is to make clear whether the resin exchange method is adequate in the preparation of homoionic clay forms by the neutralization of its H-form.

EXPERIMENTAL AND RESULTS

The starting material was the Jelenkovac bentonite — a fraction below $2\ \mu\text{m}$ separated by the multistage sedimentation technique³.

The cation exchange capacity, determined by the ammonium acetate method, had the value of 96.7 mmoles of univalent cation to 100 grams of clay. The exchange cations in montmorillonite obtained from Jelenkovac bentonite are shown in Table I and the results of chemical analysis in Table II.

TABLE I. Exchangeable cations present in the Jelenkovac montmorillonite:

	Ca	Mg	Na	K	Σ
mmol $\text{M}^+ / 100\ \text{g}$	68.7	17.6	9.2	3.4	98.9

TABLE II. Results of the chemical analysis of the Jelenkovac montmorillonite

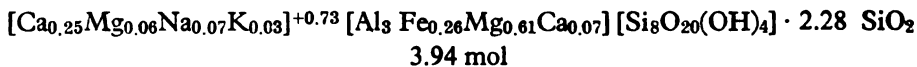
	Loss of ignition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
%	6.6	68.5	17.0	2.33	2.0	3.0	0.65	0.15
mol/elem. cell		10.78	3.01	0.26	0.32	0.67	0.19	0.03

Since the molecular mass of the Jelenkovac montmorillonite is 742.7 g/mol and the average value of the cation exchange capacity is 97.8 mmoles of univalent cation to 100 grams of clay, the negative charge, carried by the unit montmorillonite cell is 0.73, which is compensated by the exchangeable cations, as shown in Table III.

TABLE III. Exchangeable cations and their electrical charges in the Jelenkovac montmorillonite

	Ca	Mg	Na	K	Σ
mol/elem. cell	0.255	0.065	0.068	0.025	0.41
charge of cation	0.510	0.130	0.068	0.025	+0.73

The structural formula of the Jelenkovac montmorillonite is⁴:



Homoionic H-forms were obtained by passing a one percent montmorillonite suspension through a column with Dowex-50 exchanger in the H-form^{1,3}. The reaction of the clay conversion into the H-form was checked by measuring the pH value of the suspension both before entering (pH = 9.2) and after leaving the column (pH = 3.6). The montmorillonite suspension in the H-form thus obtained was, after being kept at room temperature for 2 to 10 h, neutralized both by means of a 0.1 M NaOH solution down to pH = 8.6 and a 0.025 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution down to pH = 8.3^{1,5}.

Analytical determination of the exchangeable cations of the montmorillonite forms obtained, shows that no homoionic forms were obtained but it also shows that beside the Ca^{2+} and Na^{+} ions there are also in the exchangeable position Al^{3+} , Fe^{3+} , and Mg^{2+} ions, which reached there by migrating from the octahedral layer of the crystal lattice before the neutralization took place. This is shown in Tables IV and V.

TABLE IV. Exchangeable cations present in the Jelenkovac Na-montmorillonite obtained by the column method

	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Σ	CEC
mmol $\text{M}^{+}/100\text{g}$	20.0	1.2	36.7	20.6	32.5	1.8	112.8	99.2

TABLE V. Exchangeable cations present in the Jelenkovac Ca-montmorillonite obtained by the column method

	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Σ	CEC
mmol $\text{M}^{+}/100\text{g}$	20.4	1.0	69.0	20.0	2.1	1.3	113.8	100.4

TABLE VI. Chemical composition of the Jelenkovac Na-montmorillonite

	Loss of ignition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
%	6.40	68.40	17.20	2.30	1.60	3.05	1.10	0.15
mol/elem. cell		10.15	3.01	0.26	0.25	0.68	0.32	0.02

TABLE VII. Chemical composition of the Jelenkovac Ca-montmorillonite

	Loss of ignition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
%	6.55	68.30	17.05	2.40	2.35	3.15	0.35	0.10
mol/elem. cell		10.13	2.98	0.27	0.38	0.69	0.10	0.02

The molecular mass of the Jelenkovac Na- and Ca-montmorillonites are 742.8 and 742.5 g/mol, respectively, whereas the average value of the cation exchange capacities are 106 and 107 mmol to every 100 grams, so that the electrical charge of the montmorillonite unit cell is in both cases -0.79 .

TABLE VIII. Exchangeable cations and their charges in the Jelenkovac Na-montmorillonite

	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Σ
mol/elem. cell	0.050	0.003	0.136	0.077	0.241	0.013	0.52
charge of cation	0.150	0.009	0.272	0.154	0.241	0.013	+0.84

The structural formula⁴ of the Jelenkovac Na-montmorillonite is:

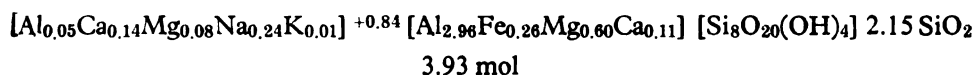
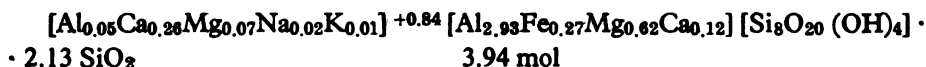


TABLE IX. Exchangeable cations and their charges in the Jelenkovac Ca-montmorillonite

	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Σ
mol/elem. cell	0.050	0.002	0.255	0.074	0.016	0.010	0.41
charge of cation	0.150	0.006	0.510	0.148	0.016	0.010	+0.84

The structural formula⁴ of the Jelenkovac Ca-montmorillonite is:



DISCUSSION OF RESULTS

By comparing the structural formulas of the raw and „treated“ Jelenkovac montmorillonite forms, it can be concluded that:

- Al^{3+} ions have appeared and that the number of Mg^{2+} ions in the exchangeable position has increased. These have reached the exchangeable position by migrating from the octahedral layer,
- the number of moles in the octahedral layer has decreased (from 3.95 to 3.94 or 3.93 mol),
- the negative electrical charge of the unit cell has increased, which is manifested by an increase of the CEC (from 98 to 106 or 107 mmol M^+ to 100 grams), and
- the number of free SiO_2 moles has decreased.

CONCLUSION

The resin exchanger method is suitable for the preparation of clay in the H-form. The neutralization⁵ of the clay so obtained must be done immediately after it leaves the column by means of suitable hydroxides. Otherwise, the H-clay will be spontaneously converted into the heteroionic form because the Al^{3+} , Fe^{3+} and Mg^{2+} ions will migrate from the montmorillonite structural lattice to the interlayer space in the exchangeable position.

The appearance of Al^{3+} and Fe^{3+} as well as the increase of the number of Mg^{2+} ions as exchangeable cations in the interlayer space of the montmorillonite structure prove that montmorillonite in the H-form is unstable.

ИЗВОД

МИГРАЦИЈА ОКТАЕДАРСКИХ КАТЈОНА ИЗ КРИСТАЛНЕ РЕШЕТКЕ КА ИЗМЕНЉИВОМ ПОЛОЖАЈУ У Н-ОБЛИКУ МОНТМОРИЛОНИТА

МИЛЕНКО МАРИЧИЋ, МАРИЈА ТВИЦАЗИЋ-СТЕВАНОВИЋ, ЉИЉАНА КОСТИЋ-ГВОЗДЕНОВИЋ И ТОМА ЈАНАЋКОВИЋ

Биро за грађевинарство Београд и Технолошко-металуршки факултет Београдског универзитета
и. бр. 494, 11001 Београд

При добијању хомојонских калцијум и натријум облика методом смолних мењача, добијени резултати су били аномални. Материјал за експерименте био је монтморилонит издвојен из бентонита „Јеленковац“, запањског басена СРС, фракција мања од 2 μm ,

а смолни мењач био је „DOWEX-50” у Н-облику. Примена методе претпоставља претходно добијање Н-облика глине пропуштањем суспензије глине кроз колону са мењачем у Н-облику, а затим њену неутрализацију хидроксидима жељених катјона. Резултати одређивања измењивих катјона произведених хомојонских облика су показали поред измењивих Са и На-јона и присуство алуминијума у измењивом положају, уз истовремен пораст капацитета измене катјона. Ово указује да је вероватно при третирању монтморилонита Н-смолом ($\text{pH} = 3,6$) алуминијум из кристалне структуре мигрирао у измењиви положај, за време стајања суспензије глине у Н-облику у времену од свега неколико часова. Ово говори у прилог схватању да је Н-облик монтморилонита непостојан.

(Примљено 2. децембра 1982)

REFERENCES

1. L. Wiklander, *Kungl. Lantbruks-Högskol. Ann.* 18, 154 (1951)
2. M. Gilbert, H. Laudelot, *Soil Sci.* 100, 157 (1965)
3. D. Deliћ, M. Tecilazić-Stevanović, *Glasnik Hem. društva Beograd* 25—26, 485 (1961).
4. R. E. Grim, N. Büven, „*Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*”, Vol. 24, *Developments in Sedimentology*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1978, p. 151
5. M. Tecilazić-Stevanović, D. Deliћ, *Glasnik Hem. društva Beograd* 33, 523 (1968).

THE STANDARD FREE ENERGY OF THE CATION EXCHANGE REACTION OF THE BIIONIC (Ca, Na)-FORM OF MONTMORILLONITE

MILENKO MARIČIĆ and MARIJA TECILAZIĆ-STEVANOVIĆ

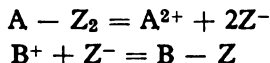
*Bureau of Civil Engineering, Belgrade, and Faculty of Technology and Metallurgy, P.O. Box 494
11001 Belgrade, Yugoslavia*

(Received 2 December 1982)

The aim of this paper is to contribute to the knowledge of the quantitative formulation of ion exchange reaction in clays. The equilibrium was studied at 13°C in a system of solutions of NaCl and CaCl₂ the concentrations of which never exceeded 0.1 mol/dm³ and the Jelenkovac montmorillonite, the particle size fraction of which was below 2 μm. The results obtained for the standard free energy of the Ca-Na exchange applying the Gapon equation (ΔG_e^{Na} = 11.40 kJ/mol) and those obtained by the method by which the standard free energy is determined in accordance with the real equilibrium constant (ΔG_e^{Na} = 11.24 kJ/mol) showed a large degree of concordance. The latter method also includes the exchangeable ion activity coefficient obtained from data of ion-clay interaction, which includes data on the thickness of the interlayer space in the montmorillonite structure, as well as the thickness of the basic montmorillonite layer itself.

A new approach to the definition of the standard free energy of cation exchange in clay minerals was used by Shainberg¹ by defining the necessary work needed for the transfer of each of the two types of present cations from the immediate vicinity of the exchanger to infinity, opposing Coulombic forces acting between the cation and clay. For the distance which corresponds to the idea of „immediate vicinity“ Shainberg takes the sum of radii of the hydrated cation in the solution and of the theoretical thickness of the basic layer of the montmorillonite structure.

According to Shainberg, the total standard free energy of the A-B exchange on montmorillonite is the sum of the free energy needed for the removal of the ion A²⁺ from the montmorillonite surface (Z) to infinite distance in the solution and of the free energy needed for the attraction of the B⁺ ion from the solution on to the surface.



The standard free energy needed for the removal of the A²⁺ ion from the montmorillonite surface to infinite distance in the solution is

$$\Delta G_A^0 = \int_{r_A}^r \frac{z^2 e^2}{\epsilon r^2} dr = \frac{z^2 e^2}{\epsilon r_A} \quad (1)$$

where r_A is the distance from the axis of the interlayer distance to the plane in the layer where the negative charge is located. Similarly, the standard free energy needed for the transfer of the B^+ cation from the solution on to the montmorillonite surface is

$$\Delta G_B^0 = \int_r^{r_A} \frac{z^2 e^2}{\epsilon r^2} dr = \frac{z^2 e^2}{\epsilon r_B} \quad (2)$$

The total standard molar free energy of the cation exchange is given by the sum of eqs (1) and (2)

$$\Delta G^0 = \Delta G_A^0 + \Delta G_B^0 = \frac{z^2 e^2 N_A}{\epsilon r_A} - \frac{z^2 e^2 N_A}{\epsilon r_B} \quad (3)$$

where e is the electric charge, z the cation valency, N_A the Avogadro constant, and ϵ the dielectric constant.

In considering the equilibrium of ion exchange the definition

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_A^B \quad (4)$$

is used, where K_A^B is the thermodynamic constant of ion exchange equilibrium, connected to the distribution coefficient (K_{dA}^B) by

$$K_A^B = K_{dA}^B \frac{\bar{f}_B}{f_A} \quad (5)$$

with the necessary condition that the cation concentrations in the solution are equal to their activities. $\bar{f}_A$ and $\bar{f}_B$ are then ion activity coefficients on clay and can be defined knowing the microstructure of the clay mineral¹

$$\ln \bar{f}_i = - \frac{\Delta E_i}{RT} \quad (6)$$

where ΔE_i is the electrical interaction of the cation with the negative charge in clay, the value of which is

$$\Delta E_i = \frac{1}{2} \frac{z_1 e (z_2 e) N_A}{\epsilon r_1} \quad (7)$$

where z_1 is the valency of the negative charge, z_2 — cation valency, e — electric charge, N_A — Avogadro's constant, ϵ — dielectric constant, r_1 — effective distance of the cation from the negative charge.

EXPERIMENTAL

With the aim to quantitatively formulate ion exchange, montmorillonite obtained from the Jelenkovac bentonite — the fraction smaller than $2 \mu\text{m}$ — was subjected to the exchange reaction. Montmorillonite, in biionic (Ca, Na) — form, was treated in mixtures with different portions of NaCl solution and CaCl_2 solution, the concentrations of which never exceeded 0.1 mol/dm^3 . The concentration of Ca^{2+} and Na^+ ions exceeded the capacity of clay exchange by

many times. After 72 h of contact between clay and solution, at a temperature of 13°, with continuous shaking, equilibrium was found to be set. The ionic strength of the solution remained constant throughout the exchange.

RESULTS AND DISCUSSION

The selectivity coefficient of the ion exchange reaction was established from the composition of the equilibrium solution and from the content of the changeable cations on montmorillonite. It was shown that the Ca-Na exchange reaction is strongly favoured in regard to Ca.

According to the general form of the Gapon equation² the selectivity coefficient, $K_{A^+}^B$, is defined by the relation

$$A_1^+/B_1^{z_1+} = K_{A^+}^B \frac{A_0}{z_1 \sqrt{B_0^{z_1+}}} \quad (8)$$

where A_1 , B_1 is the ion concentration on clay in mmol/100 g, and A_0 , B_0 — the ion concentrations in solution in mmol/dm³. For the studied exchange reaction the obtained value $K_{Ca^{2+}}^{Na^+} = 0.0083$, giving, for the standard free energy of the Ca-Na exchange at 13°, $\Delta G^{Na}_{Ca} = 11.40$ kJ/mol.

From the literature data on the thickness of the montmorillonite layer and the assumption on the interlayer thickness according to the hydration radii of the cations, the activity coefficients of the Ca and Na ions on the clay are calculated³⁻⁶. The thickness of the montmorillonite layer is 0.93 nm, where the negative charge is not located in the middle of the thickness of the layer, but is moved toward the positive charge by polarization, to a distance of 0.42 nm. Exchangeable cations are in the middle of the interlayer distance of the two basic montmorillonite layers. The sum of those two distances is the effective distance of the cation from the negative charge. A schematic survey of the Ca-montmorillonite structural layer thickness, Na-montmorillonite structural layer thickness and the interlayer space is given in Fig. 1. The electric interaction of the exchangeable cations with negative charge in clay then, according to the eq. (7), is

$$\Delta E_{Ca} = 1/2 \frac{(1.6^2)(10^{-38})(2)(1)(3.01 \times 10^{23})}{4\pi(8.85 \times 10^{-12})(5)(1.06 \times 10^{-9})} = 13085 \text{ J/mol}$$

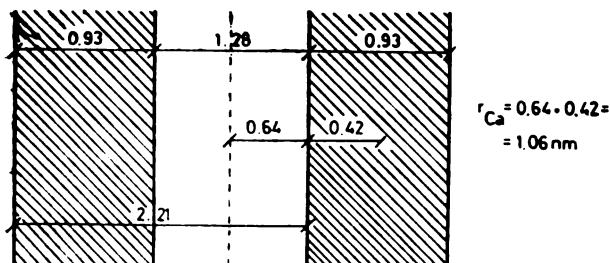
$$\Delta E_{Na} = 1/2 \frac{(1.6^2)(10^{-38})(1)(1)(6.02 \times 10^{23})}{4\pi(8.85 \times 10^{-12})(5)(0.675 \times 10^{-9})} = 20548 \text{ J/mol}$$

where the value of $\epsilon_r = 5$ has been taken for the relative electric permittivity, the valency of the negative charge is $z_1 = 1$, electric charge $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C, and the number of Ca ions is two times smaller due to the double charge of calcium. The activity coefficients of the exchangeable ions on clay are, according to eq. (6):

$$\bar{f}_{Ca} = \exp(-13085/8.314 \times 286) = 4.1 \times 10^{-3}$$

$$\bar{f}_{Na} = \exp(-20548/8.314 \times 286) = 1.75 \times 10^{-4}.$$

Ca-montmorillonite



Na-montmorillonite

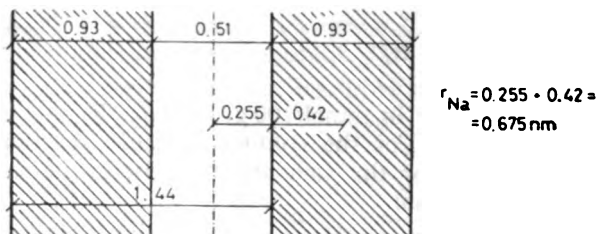


Fig. 1. Schematic of the Ca — and Na — montmorillonite structural layers with the interlayer spacing.

Knowledge of the montmorillonite microstructure allows calculation of the real standard free energy of Ca-Na exchange for Jelenkovac montmorillonite, at 13°, according to eq. (3).

$$\Delta G_{Ca}^{0Na} = \Delta G_{Ca}^0 + \Delta G_{Na}^0 = \frac{(2^2)(1.6^2)(10^{-38})(3.01 \times 10^{23})}{4\pi(8.85 \times 10^{-12})(5)(1.06 \times 10^{-9})} - \frac{(1^2)(1.6^2)(10^{-38})(6.02 \times 10^{23})}{4\pi(8.85 \times 10^{-12})(5)(0.675 \times 10^{-9})} = 11.24 \text{ kJ/mol}$$

The large degree of concordance between the real standard free energy of exchange and the standard free energy of the exchange reaction according to the Gapon equation can be accounted for by the fact that both approaches originate from the double electrical layer theory. Bolt^{7,8} by analysis of the Gapon equation, has proved that it is really only a good approximation of the Ericson⁹ double layer equation.

CONCLUSION

The activity coefficients of the exchangeable Ca and Na-ions were obtained from data on the interlayer thickness of montmorillonite and the thickness of the basic structure layer of montmorillonite, and their values are $\bar{f}_{Ca} = 4.1 \times 10^{-3}$ and $\bar{f}_{Na} = 1.75 \times 10^{-4}$. By this approach the real standard free energy of Ca-Na interchange on the Jelenkovac montmorillonite at 13°C has the value of $\Delta G_{Ca}^{0Na} = 11.24 \text{ kJ/mol}$, and this is in agreement with the value obtained by means of the Gapon equation, of 11.40 kJ/mol.

ИЗВОД

СТАНДАРДНА СЛОБОДНА ЕНЕРГИЈА РЕАКЦИЈЕ ИЗМЕНЕ ЈОНА КОД БИЈОН-СКОГ (Ca, Na) — ОБЛИКА МОНТМОРИЛОНИТА

МИЛЕНКО МАРИЧИЋ И МАРИЈА ТЕЦИЛАЗИЋ-СТЕВАНОВИЋ

Биро за грађевинарство Београд и Технолошко-металурички факултет Универзитета у Београду, 11000 Београд

Циљ рада је допринос знањима о квантитативној формулацији реакције измене јона код глине. Равнотежа је проучавана при температури од 13° у растворима смеша NaCl, CaCl₂ и монтморилонита „Јеленковац“ фракције мање од 2 μm . Резултати добијени за стандардну слободну енергију Ca-Na измене применом Гапонове једначине ($\Delta G_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Na}^{+}} = 11,40 \text{ kJ/mol}$) и методе по којој се стандардна слободна енергија Ca-Na измене одређује сагласно са правом константом равнотеже ($\Delta G_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Na}^{+}} = 11,24 \text{ kJ/mol}$), показали су добро међусобно слагање. Последња метода укључује и активности јона на мењачу (на глини) добијене из података о међудејству јона и глине што укључује и податке о дебљини међуслојне области структуре монтморилонита и дебљини основног слоја монтморилонита.

(Примљено 2. децембра 1982)

REFERENCES

1. R. Levy, I. Shainberg, *Clays Clay Minerals* **20**, 37 (1972)
2. E. N. Gapon, *Zh. Obshch. Khim.* **3**, 144 (1932)
3. F. E. Bear, „*Chemistry of the Soil*”, Reinhold Publishing Co. New York 1955, p. 94.
4. P. F. Low, *Israel J. Chem.* **6**, 325 (1968)
5. H. Van Olphen, „*An Introduction to Clay Colloid Chemistry*”, Interscience Publishers, New York 1963, p. 149
6. L. Wiklander, *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden* **14**, 1 (1946)
7. J. V. Lagerwerff, G. H. Bolt, *Soil Sci.* **87**, 217 (1959)
8. M. Tecilazić-Stevanović, *Doctoral Thesis*, The Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade 1965
9. E. Eriksson, *Soil Sci.* **74**, 103 (1952).

GHDB-871

UDC 678.56:66.092

Original scientific paper

SPLITTING OF THE S-S BOND IN DISULFIDE POLYMERS BY THE SULFIDE ION IN THE PRESENCE OF SULFITE

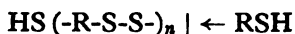
VLADIMIR J. REKALIĆ, MIRJANA E. TENC-POPOVIĆ, SLOBODAN D. RADOSAV-
LJEVIĆ and JELENA ZOZUK

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001
Belgrade, Yugoslavia*

(Received 6 December 1982)

It is shown that disulfide polymers obtained from bis-2-chloroethyl formal can be depolymerized, i.e. the S-S bond can be heterolytically split by the reaction of the sulfide ion in the presence of sulfite ions. During this investigation the possibility of depolymerization with the ratio $\text{Na}_2\text{S}:\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0.25:0.5, 0.5:0.5 and several ratios from 0.1:1 to 1:1 were examined. It was also found that depolymerization is possible with a mixture of hydrosulfide and sulfide ions in the presence of sulfite ions. The obtained results show that in all the mentioned cases liquid polysulfide polymers are obtained the average molecular mass of which ranges from 380 to 6680 depending whether a larger or smaller amount of sodium sulfide and sulfite was taken.

Liquid polysulfide polymers are used as adhesives, sealants, for casting, coating or impregnating. These polymers of low molecular mass (between 400 and 5000) the molecules of which have terminal thiol groups

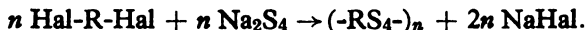


are obtained by the splitting of bonds between divalent atoms of sulfur in disulfide polymers of high molecular weight.

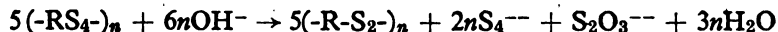
The splitting of bonds among sulfur atoms is performed by a nucleophilic agent among which the following ones proved to be successful.

- hydrosulfide ion in the presence of sulfite ion¹⁻³
- dithionite ion in the presence of alkaline hydroxide^{4,5}
- hydrazine in the presence of alkaline hydroxide⁶.

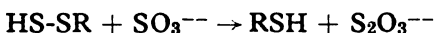
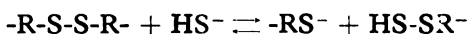
As the initial substance for obtaining liquid polysulfide polymers, the appropriate tetrasulfide polymer is prepared by the polycondensation of an alkyl dihalogenide (most frequently bis-2-chloroethyl formal) and alkaline tetrasulfide:



The obtained polymer can be desulfurized later on with no difficulty, by heating with sodium hydroxide:



The product obtained in such a way can be depolymerized by splitting the S-S bond in one of the above mentioned methods. In case this is performed with hydrosulfide ions in the presence of sulfite ions, the reaction can be shown by the following equations:



The mode of performing the reactions, as done in this study will be explained in detail in the experimental part.

A question which we always asked was why the sulfide ion was not used for depolymerization for which it was well-known to split the disulfide bond, e.g. in cystine.

Fettes and Mark⁹ tried to find an answer to that question by studying the efficiency of splitting the disulfide bond in the presence of sodium sulfite and found that sodium hydrosulfide was a very efficient agent, that sodium sulfide was fair, while sodium disulfide and hydroxide did not split the disulfide bond. In addition to that, they ascertained that the yield of polymers decreased by the increase of quantity of sodium sulfide, however, in view to Shore hardness they came to the conclusion that the molecular weight slightly increased.

We have, therefore, made investigations in this work, endeavoring to obtain a reply whether the sulfide ion splits the S-S bond in the disulfide polymer.

EXPERIMENTAL

Preparation of the tetrasulfide polymer

We used a freshly prepared solution of sodium tetrasulfide and bis-2-chloroethyl formal for the synthesis of tetrasulfide polymer. In a 500 cm³ four-necked, round-bottomed flask equipped with dropping funnel, reflux condenser, thermometer and stirrer, were placed 150 cm³ of a 2 mol dm⁻³ solution of sodium tetrasulfide (0.25 × 1.2 mol), two drops of sulfonated ricinoleic acid, and 1.6 g (0.04 mol) of sodium hydroxide dissolved in 5 cm³ of water. A solution containing 4.0 g (0.02 mol) of magnesium chloride (MgCl₂ · 6H₂O) in 10 cm³ of water was then added dropwise to the mixture. The flask was heated to 75° with constant stirring and 43.3 g (0.25 mol) of bis-2-chloroethyl formal was added dropwise through the dropping funnel, after which the reaction system was heated to 98–100° with vigorous stirring for another hour. During this time the condensation of bis-2-chloroethyl formal and sodium tetrasulfide was completed and a tetrasulfide polymer dispersion of high molecular mass was formed. The polymer particles were allowed to settle and to cool to 50° then the supernatant liquid was decanted.

The polymer was redispersed in 500 cm³ of warm water, stirred, and separated once again from the washing liquid. This procedure was repeated twice to remove inorganic salts.

Desulfurization of the tetrasulfide polymer

The dispersion of the tetrasulfide polymer (about 120 cm³) was heated in a little water to 75° and 24 g of 50% carbonate-free solution of sodium hydroxide (0.25 × 1.2 mol) was added to decrease the sulfur content from 4 to 2 atoms per segment.

The reaction was carried out at 90–95° with vigorous stirring for another hour. The disulfide polymer was washed again before depolymerization.

Depolymerization of the disulfide polymer

The thoroughly washed polymer (about 125 cm³) was heated in a reaction flask to 70° with constant stirring. Then, the selected weight of anhydrous sodium sulfite and selected volume,

of solution of sodium hydrosulfide or sulfide were added. The reaction system was then heated to a temperature of 80° for another hour.

When the depolymerization was completed, the obtained product (polymer and mother liquor) was cooled to a room temperature and coagulated with constant stirring by adding 20% H_2SO_4 to pH 4. After the settling of the polymer, it was thoroughly washed and dried under pressure of 2.5—4.0 kPa at a temperature of about 70°.

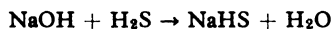
Analysis shows that the sulfur contents these polymers corresponds to that of disulfide polymers. It ranges between 38.2 and 39.0%.

The average molecular masses of the polymers were determined by iodimetric titration of the terminal thiol groups, in polymers soluted in toluene or benzene.¹⁰

The sulfur contents were determined by the Wurzschnitt semimicro method, by oxidation with sodium peroxide and by determining the sulfate as barium sulfate.¹¹

Preparation of sodium hydrosulfide and sodium sulfide solution

To a weighed Erlenmeyer flask of 300 cm^3 with a ground stopper 40 g (1.0 mol) NaOH *p.a.* and 100 cm^3 of distilled water are added. The Erlenmeyer flask is fitted with a rubber stopper through which a tube is placed for instilling H_2S , coming from a Kipp apparatus. In the course of instilling H_2S , the solution weight is increased due to the absorption of H_2S :



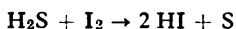
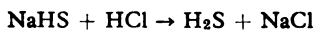
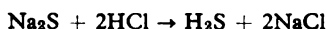
The Erlenmeyer flask is weighed from time to time and when the first reduction of weight is perceived, the reaction is completed. In theory, the absorbed quantity of H_2S should be 34 g. In the course of instilling, the original red color is converted into green. The reaction is exothermic.

The solution obtained in the Erlenmeyer flask is transferred into a volumetric flask of 250 cm^3 to which boiled and cold distilled water is added. The solution such obtained contains approximately 4 mol dm^{-3} NaHS and a small quantity of Na_2S .

The exact concentration of NaHS and Na_2S is determined by titration. Sodium sulfide solution is prepared by the addition of an equivalent quantity of sodium hydroxide solution.

Determination of the mixture of hydrosulfide and sulfide ions

To an Erlenmeyer flask of 500 cm^3 25 cm^3 HCl 0.1 mol dm^{-3} and 25 cm^3 solution of I_2 0.05 mol dm^{-3} are added. The solution is diluted with distilled water up to 400 cm^3 and the solution containing hydrosulfide and sulfide ions is added from a burette till the iodine solution becomes light yellow. During this operation the following reactions occur:



After the volume of the added sulfide solution (V_s) is noted, we add to it a starch solution and the iodine excess is titrated by a solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.05 mol dm^{-3} .

The volume of iodine solution 0.05 mol dm^{-3} consumed during the reaction (V_{I_2}) is calculated from the difference of the consumed volume of iodine solution 0.05 mol dm^{-3} and the volume of thiosulfate solution 0.05 mol dm^{-3} .

Methyl orange is added to the solution which is titrated by a solution of NaOH 0.1 mol dm^{-3} . The difference between the volumes of solution NaOH 0.1 mol dm^{-3} and HCl 0.1 mol dm^{-3} gives the volume of solution NaOH 0.1 mol dm^{-3} which is consumed in the titration of hydroiodic acid (V_{NaOH}).

From the above data we calculated the quantity of NaHS and Na_2S in grams in 250 cm^3 of solution:

$$m_{\text{NaHS}} = 56.06 V_{\text{NaOH}}/V_s \quad \text{and} \quad m_{\text{Na}_2\text{S}} = 39.03 (V_{\text{I}_2} - 2V_{\text{NaOH}})/V_s$$

RESULTS AND DISCUSSION

The influence of the sulfide ion on the splitting of the S-S bond in disulfide polymers has been examined for a constant quantity of sulfite ions. With one group of experiments the quantity of sulfite ions was 0.5 mol per segment of polymer, and with the other 1.0 mol. The total quantity of sodium hydrosulfide and sulfide in the mixture by means of which the depolymerization was performed, was 0.5 mol per segment of polymer.

The results in Table I show that depolymerization can be effected by means of sodium sulfide in the presence of sodium sulfite and also by a mixture of sodium sulfide and hydrosulfide. Experiments 2—7 and 10—15 show that the molecular masses of products obtained by depolymerization by 0.5 mol NaHS, 0.5

TABLE I. The influence of the mole ratio of sodium sulfide in a nucleophilic mixture on the depolymerization efficiency of disulfide polymer

№	NaHS	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	$\bar{M}_n$	Yield
	mol/segment polymer				%
1	0.4	—	0.5	1465	74
2	0.5	—	0.5	1220	72
3	0.4	0.1	0.5	1300	69
4	0.3	0.2	0.5	1215	63
5	0.2	0.3	0.5	920	61
6	0.1	0.4	0.5	965	82
7	—	0.5	0.5	1050	77
8	—	0.25	0.5	6625	91
9	0.4	—	1.0	691	64
10	0.5	—	1.0	525	62
11	0.4	0.1	1.0	400	63
12	0.3	0.2	1.0	370	58
13	0.2	0.3	1.0	435	56
14	0.1	0.4	1.0	322	48
15	—	0.5	1.0	450	65

mol Na₂S and their mixture are approximately the same. By comparing experiments 2—7 and 10—15 it could be ascertained that in the presence of 1.0 mol of sodium sulfite products of considerably lower molecular masses are obtained than when working with 0.5 mol. In most cases polymers are obtained the molecular weights of which are reproduced with acceptable deviations ranging ± 20 —30%. For example, under the conditions of experiment No. 7, a polymer was obtained having a molecular weight of 1300, while under the conditions of experiment No. 15, a polymer of the molecular mass 365.

Polymers to which greater deviations as to the value of molecular mass are ascertained are rarely obtained, while scarcely rubbers are obtained. Such deviations occurred, according to us, due to non-adherence to the optimum conditions during synthesis, washing and especially drying the products or due to long storage of solutions of hydrosulfide and sulfide.

Experiments 7 and 8 show that when using half the quantity of sodium sulfide a polymer of considerably higher molecular mass is obtained.

The results of experiments 3 and 5, Table II, show that the same phenomenon also appears in the presence of 1 mol sodium sulfite, but the differences in molecular masses are considerably smaller.

In Table II molecular masses of the products obtained by depolymerization by 1.0 to 0.1 mol of sodium sulfide are listed. The presence of 1.0 mol of sodium sulfite undoubtedly has an effect on obtaining products of lower molecular masses. This is quite evident when comparison is made between the results of experiment 8 (Table I) and 6 (Table II).

As regard to yield, records in Tables I and II show that it is lower the lower the molecular mass. Reproduction of yield is considerably slighter with products of lower molecular masses due to better dissolution.

TABLE II. Effect of the quantity of sodium sulfide on the depolymerization efficiency of disulfide polymer

№	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	<i>M_n</i>	Yield
	mol/segment polymer			%
1	1.0	1.0	395	58
2	0.7	1.0	380	69
3	0.5	1.0	450	65
4	0.4	1.0	691	64
5	0.25	1.0	1495	87
6	0.1	1.0	4200	70

In view that the molecular mass of one polymer is, in fact, the average value of the fractions of higher and lower molecular masses and since during heating in the course of drying complete redistribution of molecular masses does not happen, it is quite evident that polymers of very low molecular mass are lost due to dissolution.

TABLE III. The influence of time of storage of the polymer prepared with sodium sulfide

№	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	$\bar{M}_n$	τ	$\bar{M}_n$	τ	$\bar{M}_n$
	mol/segment polymer						
1	0.5	0.5	1050	62	1040	8	1115
2	0.25	0.5	6625	35	6630		
3	0.5	1.0	450	45	480	5.5	560
4	0.7	1.0	380	35	405	6	365
5	1.0	1.0	395	35	415		

In connection to the stability of polymers, the results in Table III show that by the depolymerization of sodium sulfide in the presence of sodium sulfite the polymers the molecular masses of which are not changed over some period of time are obtained.

ИЗВОД

РАСКИДАЊЕ S-S ВЕЗЕ У ДИСУЛФИДНИМ ПОЛИМЕРИМА СУЛФИД-ЈОНОМ У ПРИСУСТВУ СУЛФИТ-ЈОНА

ВЛАДИМИР Ј. РЕКАЛИЋ, МИРЈАНА Е. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ и
ЈЕЛЕНА ЗОЗУК

Технолошко-металуришки факултет, Београдски Универзитет, њ. бр. 494, 11001 Београд

Испитивања у овом раду показују да се дисулфидни полимери добијени из бис-(2-хлоретил)-формула могу деполимеризовати, тј. S-S веза се може хетеролитички раскинути дејством сулфид-јона у присуству сулфит-јона. Притом је испитана могућност деполимеризације са односом Na₂S:Na₂SO₃ 0,25:0,5; 0,5:0,5 и више односа од 0,1:1 до 1:1. Исто тако нађено је да је деполимеризација могућа и са смешом хидроген-сулфид-јона и сулфид-јона у присуству натријум-сулфита. Добијени резултати показују да се у свим наведеним случајевима добијају течни полисулфидни полимери чија је средња релативна молекулска маса од 380 до 6680, зависно од тога да ли је узета већа или мања количина натријум-сулфида.

(Примљено 6. децембра 1982)

REFERENCES

1. J. C. Patrick, H. R. Ferguson, U. S. Pat. 2.466.963 (1949)
2. E. M. Fettes, J. S. Jorczak, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2217 (1950)
3. S. Radosavljević, M. Tenc-Popović, V. Rekalić, *Glasmik Hem. društva Beograd* **35**, 397 (1970)
4. E. Dachzelt, J. Wieduwilt, German Pat. (DDR) 35.849 (1964)
5. V. J. Rekalić, S. D. Radosavljević, M. E. Tenc-Popović, *J. Polymer Sci. A-1*, **8**, 3259 (1970)
6. V. J. Rekalić, M. E. Tenc-Popović, S. D. Radosavljević, *Ibid.* **18**, 2033 (1980)
7. W. Kuster, W. Irion, *Z. Physiol. Chem.* **184**, 225 (1929)
8. J. B. Speakman, *J. Chem. Soc. Ind.* **50**, 1 (1931)
9. E. M. Fettes, H. Mark, *J. Appl. Polymer Sci.* **5**, 7 (1961)
10. J. W. Kimball, R. I. Kramer, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1199 (1921)
11. Houben-Weil, „*Methoden der Organischen Chemie*“, Band II, Analytische Methoden, G. Thieme, Leipzig 1953, pp 41, 53.

KINETICS OF THE THERMAL DEALKYLATION REACTION OF 2,4-BIS(ALKYLAMINO)-6-CHLORO-S-TRIAZINES. α -PHENYL SUBSTITUTION EFFECT

ŽIVORAD D. TADIĆ, MILAN D. MUŠKATIROVIĆ and BRATISLAV Ž. JOVANOVIĆ

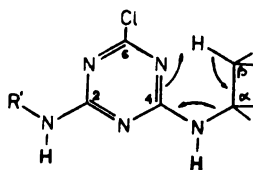
Department of Organic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade,
P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 12 January 1983)

The first order rate constants for the reaction of thermal dealkylation of the compounds of the general formula 2,4-bis[XC₆H₄CH(CH₃)NH]-6-Cl-*s*-triazines where X = H, *p*-CH₃, *p*-Cl, *p*-Br, *m*-Cl and *p*-NO₂, were determined. Kinetic parameters *k*, *E_a*, log *A* and $\Delta S^\ddagger$ are listed, together with the rates relative to the unsubstituted compound at 230°C. The logarithms of these latter quantities when plotted against σ^+ yield a straight line of a slope $\rho = -2.46$. It is concluded that the reaction involves a cyclic transition state with a partially positive α -carbon atom.

Former reaction studies of thermal degradation of 2,4-bis-(alkylamino)-6-chloro-*s*-triazines have shown that by heating these compounds, the reaction of dealkylation of the N-alkyl group occurs, along with formation of olefin and 2-alkylamino-4-amino-6-chloro-*s*-triazines, most likely via the intramolecular six-membered cyclic transition state¹⁻⁴ (Scheme 1), similar to other β -syn-pyrolytic elimination.

Scheme 1



Influence studies of the N-alkyl group structure have shown that yields of this reaction and orientation, represent the result of combined influence of steric, statistical, thermodynamic and entropy factors.¹⁻⁴ In our previous work⁵ we studied the influence of α -methyl substitution on the dealkylation reaction rate and it was stated that the rate increased along with the degree of C α atom alkylation and that the sequence of α -methyl substituted *s*-triazine derivatives reactivity is as follows: tertiary > secondary > primary. This sequence of reactivity has been maintained even after the correction for statistical and thermodynamic factors, which suggested that in the transition state of this reaction, the heterolytic breakage of the C α -N bond is more important for the reaction rate, than the for-

mation of the C_α - C_β double bond, in other words, that the C_α atom to a certain extent has in the transition state a character of the carbonium ion.

In order to determine more precisely to what extent a positive charge on the C_α atom develops in the transition state, a synthesis was carried out and the reaction kinetics of thermal dealkylation of *m*- and *p*-substituted 2,4-bis(α -phenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazines within the temperature interval from 200° to 280°C was examined.

RESULTS AND DISCUSSION

The reaction rate constants of thermal dealkylation of *m*- and *p*-substituted 2,4-bis(α -phenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazines, the compounds of general formula 2,4-bis[XC₆H₄CH(CH₃)NH]-6-Cl-*s*-triazine, are determined by measuring quantities of evolved olefins supposing that 1 mmol of the olefin is produced by 1 mmol of the substrate. The degradation follows first order kinetics, and values of the rate constants at certain temperatures as well as the value for $\log A$, E_A and $\Delta S^\ddagger$ are given in Table I.

TABLE I. Reaction rate constants and activation parameters for reaction of thermal dealkylation of 2,4-bis[XC₆H₄CH(CH₃)NH]-6-Cl-*s*-triazines

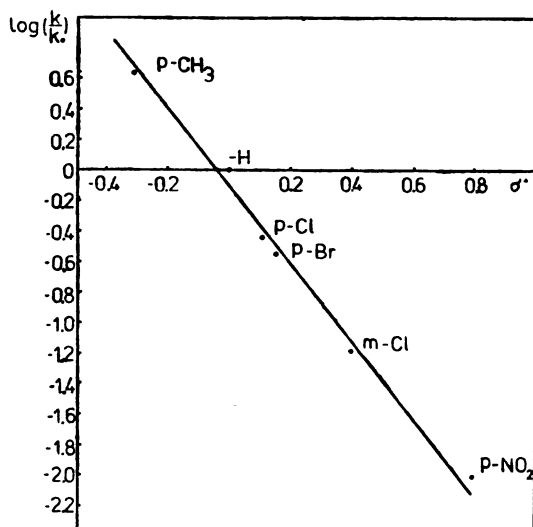
X	<i>t</i> (°C)	10 ⁴ <i>k</i> (s ⁻¹)	corr. coeff.	$\log A$	E_A (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)*
H	210	0.70	0.9975	11.30	142.72	-40.21
	230	3.37				
	250	10.50				
<i>p</i> -CH ₃	200	1.82	0.9992	12.06	143.50	-26.42
	210	3.35				
	230	14.70				
<i>p</i> -Cl	200	0.14	0.9978	10.32	137.55	-58.80
	230	1.25				
	250	3.60				
<i>p</i> -Br	210	0.18	0.9966	10.93	144.71	-47.31
	230	0.91				
	250	2.80				
<i>m</i> -Cl	230	0.22	0.9964	11.42	154.55	-39.50
	250	1.10				
	270	3.30				
<i>p</i> -NO ₂	250	0.15	0.9919	11.98	168.51	-27.57
	270	0.53				
	280	1.26				

* Determined at 230°C

Accordingly, it is possible to see from the data in Table I that the sequence of reaction rate constants depends on the nature of substituents present on the α -phenyl ring. Such a sequence of reactivity is in compliance with the general statement achieved on the basis of numerous investigations of pyrolysis of substituted α -phenylethyl acetates⁶ and chlorides⁷, that electron donating substituents accelerate and that electron withdrawing substituents decelerate the pyrolysis reaction. This is explained by the influence of substituents on the heterolytic breakage

TABLE II. Relative rates of substituted 2,4-bis[XC₆H₄CH(CH₃)NH]-6-Cl-*s*-triazines and corresponding σ and σ^+ values¹⁴

X	$\log k/k_0$	σ	σ^+
<i>p</i> -CH ₃	0.640	-0.17	-0.31
H	0.000	0.00	0.00
<i>p</i> -Cl	-0.431	0.23	0.11
<i>p</i> -Br	-0.568	0.23	0.15
<i>m</i> -Cl	-1.185	0.37	0.40
<i>p</i> -NO ₂	-2.009	0.78	0.79

Fig. 1. Plot of $\log k/k_0$ against σ^+

of C $_{\alpha}$ -O or C $_{\alpha}$ -Cl bonds while the C $_{\alpha}$ atom in the transition state partially has a character of a carbonium ion, and to a smaller extent by the increased thermodynamic stability of evolved olefins.

Applying the Hammett equation of the form $\log k/k_0 = \rho\sigma^+$ on the pyrolysis of substituted α -phenylethylacetates⁶ and α -phenylethylchlorides⁷, excellent correlations of relative pyrolysis rates with substituent σ^+ values were obtained, that in conformity with many former papers⁸⁻¹⁰ shows that the pyrolysis reaction includes electron deficient structures which could stabilize in the transition state by the electrons from the aromatic ring bonded to the electron deficient carbon atom.

A sign and value of the reaction constant ρ , which is for the pyrolysis reaction of substituted α -phenylethylacetate⁶ and substituted α -phenylethylchloride¹ $\rho = -0.66$ and $\rho = -1.4$ respectively, show that in the transition state of these reactions heterolytic breakage of C $_{\alpha}$ -O or C $_{\alpha}$ -Cl bond occurs to a certain extent, with the C $_{\alpha}$ atom having a partially positive charge.

Following the above mentioned explanation and in order to show to what extent the positive charge on the C $_{\alpha}$ atom occurs in the transition state of the dealkylation reaction of investigated *s*-triazine derivatives, relative rates (in log-

arithmetic form) at 230° were correlated with substituents σ and σ^+ . The values of relative rates and these of σ and σ^+ are given in Table II and the correlation diagram is given in Figure 1.

The fact that the correlation of the reaction relative rates is better with electrophilic substituent constants σ^+ (corr. coef. 0.9963, $\rho = -2.46$) than with σ (corr. coef. 0.989) as well as the negative value of the reaction constant ρ show that the C_α atom in the transition state of this reaction has a character of a carbonium ion, which was also indicated in our previous work.⁵

This simultaneously shows that the accelerated dealkylation reaction in the investigated series of substituted α -phenylethylamino-*s*-triazine derivatives, starting from *p*-NO₂ to *p*-CH₃ derivatives, is to be explained by an easier heterolytic breakage of the C_α -N bond, having in view that the statistical factor is identical in the whole series.

Negative changes of entropy of activation show that most likely in this case, as well as in the case of investigated α -methyl substituted *s*-triazines, the transition state is of a six-membered cyclic structure.

Comparing the dealkylation reaction rate constant of 2,4-bis(β -phenylethylamino)-6-Cl-*s*-triazine which at 270° has a value $k = 0.90 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ with the constant of dealkylation rate of 2,4-bis(α -phenylethylamino)-6-Cl-*s*-triazine (determined by approximation) $k = 11.72 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, shows that the latter is 26 times more reactive (having in view the statistical factor) than the derivative with the phenyl group on the C_β atom. As these two derivatives differ only in the position of the phenyl group and as the olefin obtained by dealkylation of either compound is identical, it is possible to conclude that heterolytic breakage of the C_α -N bond is a dominating reaction step. The stated difference in reaction rates points to an uneven electron density in the transition state with a carbonium ion character of the C_α atom.

EXPERIMENTAL

Kinetic experiments. Thermal dealkylation of investigated *s*-triazine derivatives was carried out by heating substrate (0.1 and 0.25 mmol) at different temperatures, in glass ampoules in an oil-bath ($\pm 0.5^\circ$). Dealkylation products were analysed chromatographically in dodecane and hexadecane. Bearing in mind that styrene and substituted styrenes appear as a product of the investigated reactions, certain quantities of hydroquinone were added into the ampoules which prevented polymerization of the reaction products within a certain period of time at the experimental temperature. Each of *s*-triazine derivatives were dealkylated at least three times, and kinetic data fitted a first order equation in all cases. The rate constants were calculated from the slope of the line of best fit determined by the least squares method. The average values of k are given in Table I. Average deviations from the mean were within 5–10%. Activation energies, $\log A$ value and entropies of activation were calculated from the Arrhenius and Absolute Rate Theory equations and the transmission coefficient was taken as unity.

The degrees of conversion of the *s*-triazines under experimental conditions were between 17–90, 27–93, 6–57, 7–48, 5–42, 3.5–20 per cent respectively for α -phenylethylamino-, α -(*p*-methylphenylethylamino)-, α -(*p*-chlorophenylethylamino)-, α -(*p*-bromophenylethylamino)-, α -(*m*-chlorophenylethylamino)- and α -(*p*-nitrophenylethylamino)-*s*-triazines. The degree of conversion of β -phenylethylamino-*s*-triazine was 7.5% at 270°.

G.l.c. A Varian Aerograph 1400 gas chromatograph was used with nitrogen as the carrier gas. The injector temperature was 250°, the flame ionization detector temperature was 280° and the column temperature (1.5% OV-101 on Chromosorb G.H.P.) was 200°. Standards were prepared by adding 50 and 100 μl of authentic samples into a measured quantity of dodecane or hexadecane. High purity liquid olefins, except for *p*-nitrostyrene, were commercial products (Fluka). *p*-Nitrostyrene was prepared by the known method.¹¹

Materials. All *s*-triazines were synthesized by the general procedure of Thurston.¹³ The purity of the recrystallized compounds (from ethyl acetate) was checked by t.l.c. and elemental analysis. 2,4-bis(α -phenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 148–150°; yield 90%. (Found: C, 65.00; H, 5.40; N, 19.30; $C_{11}H_{10}N_4Cl$ requires: C, 65.3; H, 5.70; N, 19.8). 2,4-bis(α -*p*-methylphenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 140–142°; yield 80%. (Found: C, 66.00; H, 6.45; N, 18.10; $C_{21}H_{24}N_4Cl$ requires: C, 66.20; H, 6.30; N, 18.24). 2,4-bis(α -*p*-chlorophenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 138–140°; yield 75%. (Found: C, 54.20; H, 4.05; N, 16.8; $C_{11}H_{10}N_4Cl_2$ requires: C, 54.00; H, 4.30; N, 16.60). 2,4-bis(α -*p*-bromophenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 145–148°; yield 70%. (Found: C, 44.20; H, 3.30; N, 13.20; $C_{11}H_{10}N_4ClBr_2$ requires: C, 44.60; H, 3.54; N, 13.70). 2,4-bis(α -*m*-chlorophenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 128–130°; yield 80%. (Found: C, 54.20; H, 4.10; N, 16.10; $C_{11}H_{10}N_4Cl_2$ requires: C, 54.00; H, 4.30; N, 16.60). 2,4-bis(α -*p*-nitrophenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 155–159°; yield 70%. (Found: C, 51.20; H, 3.90; N, 21.8; $C_{11}H_{10}N_4O_2Cl$ requires: C, 51.40; H, 4.10; N, 22.10). 2,4-bis(β -phenylethylamino)-6-chloro-*s*-triazine had m.p. 244–246°; yield 90%. (Found: C, 64.20; H, 5.80; N, 19.20; $C_{11}H_{10}N_4Cl$ requires: C, 64.50; H, 5.70; N, 19.80).

Amines used in the present investigation, except for α -(*p*-nitrophenyl)ethylamine and β -phenylethylamine, were prepared from the corresponding substituted acetophenones.¹³ α -(*p*-nitrophenyl)ethylamine was prepared as a hydrochloride by direct nitration of α -phenylethylamine¹⁴, and β -phenylethylamine was prepared by reduction of benzyl cyanide¹⁴.

*

We thank the Serbian Republic Research Fund for financial support.

ИЗВОД

КИНЕТИКА РЕАКЦИЈЕ ТЕРМИЧКЕ ДЕАЛКИЛАЦИЈЕ 2,4-БИС(АЛКИЛАМИНО)-6-ХЛОРО-*s*-ТРИАЗИНА. ЕФЕКАТ α -ФЕНИЛ СУПСТИТУЦИЈЕ

ЖИВОРАД Д. ТАДИЋ, МИЛАН Д. МУШКАТИРОВИЋ, и БРАТИСЛАВ Ж. ЈОВАНОВИЋ

Завод за органску хемију, Технолошко-металуришки факултет, Универзитет у Београду, ил. бр. 494, 11001 Београд

Одређене су константе брзине реакције термичке деалкилације једињења опште формуле 2,4-бис [$XC_6H_4CH(CH_3)NH$]-6-Cl-*s*-триазина где је X = H, *p*-CH₃, *p*-Cl, *p*-Br, *m*-Cl и *p*-NO₂, при различитим температурама, као и вредности E_A , $\log A$ и $\Delta S^\ddagger$. Корелисањем релативних брзина реакције термичке деалкилације на 230° са σ^+ вредностима, добија се права линија са нагибом $\rho = -2,46$. На основу добијених резултата закључено је да се реакција одвија преко цикличног прелазног стања у којем се на C₆ атому јавља делимично позитивно наелектрисање.

(Примљено 12. јануара 1983)

REFERENCES

1. Ž. D. Tadić, S. K. Ries, *J. Agr. Food Chem.* **19**, 46 (1971)
2. M. D. Muškatirović, Ž. D. Tadić, *J. C. S. Perkin II* 1701 (1975)
3. Ž. D. Tadić, G. A. Bončić-Caričić, M. D. Muškatirović, *J. C. S. Perkin I* 1257 (1977)
4. M. D. Muškatirović, B. Ž. Jovanović, G. A. Bončić-Caričić, Ž. D. Tadić, *J. C. S. Perkin II* 948 (1978).
5. B. Ž. Jovanović, M. D. Muškatirović, Ž. D. Tadić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **47**, 1 (1982)
6. R. Taylor, G. G. Smith, W. H. Wetzell, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4817 (1962)
7. M. Bridge, D. H. Davies, A. Maccoll, R. A. Ross, B. Stephensen, O. Banjoko, *J. Chem. Soc. B* 805 (1968)
8. H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958)

9. P. D. Bartlett, C. Rüchardt, *Ibid.* **82**, 1756 (1960)
10. A. G. Harrison, P. Kebarle, P. F. P. Losing, *Ibid.* **83**, 777 (1961)
11. N. R. Stussburg, A. R. Breeg, C. Waling, *Ibid.* **69**, 2141 (1947)
12. J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, J. Hechenblikner, F. C. Schaefer, D. Holm-Hausen, *Ibid.* **73**, 2983 (1951)
13. *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 717 (1955)
14. K. Baker, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 262 (1927)
15. D. J. Roberts, M. C. Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2069 (1953)
16. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed., McCraw-Hill, New York 1970.

ANODIC PROCESSES ON AN IRON ELECTRODE IN NEUTRAL ELECTROLYTES

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ and CHEN SHEN HAO*

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 10 December 1982)

Iron anodic dissolution was studied in buffer borate solutions, 0.5M Na₂SO₄ solutions and a mixture of both in the pH region 6—8 by steady state measurements. In all the solutions the rate of the anodic reaction is pH independent ($\alpha_{OH^-} = 0$), while the rate is higher in SO₄²⁻ ion containing solutions. Tafel slopes obtained experimentally were 120 mV/dec in borate, and 60 mV/dec at lower and 120 mV/dec at higher current densities in sulphate containing solutions. The results obtained are explained by the Bockris, Dražić, Despić (BDD) reaction mechanism (or branching mechanism, as its improved variant) with $\theta_{FeOH} \rightarrow 1$ for borate solutions. The catalytic effect of SO₄²⁻ ions and two Tafel slopes are explained by the bridging effect of SO₄²⁻ among FeOH_{ads}, which decreases the Gibbs free energy of the intermediate in the BDD mechanism, changing the second reaction step to a barrierless one.

Anodic processes on iron have been studied extensively, but mostly in acidic solutions in which the reproducibility of measurements is fairly satisfactory. This resulted in a considerable amount of experimental work obtained by different techniques. This, however, produced more or less reproducible but different diagnostic criteria for the mechanism of the anodic reaction, depending on whether the transient or steady state measuring technique (e.g. one obtains $b_a \approx 60$, 40 or 30 mV/dec), annealed or coldworked iron ($b_a \approx 40$ or 30 mV/dec) or electrolytes containing different types of anions (e.g. SO₄²⁻, I⁻, etc.) were used. For some time two basically different reaction mechanisms were generally accepted. Since 1958 experimental results that included an anodic Tafel slope of $b_a \approx 30$ mV/dec were interpreted as a consequence of the so called „catalytic“ mechanism, after Heusler¹.

On the other hand, Tafel slopes of $b_a \approx 40$ mV/dec were interpreted by two consecutive one electron exchange reactions, proposed by Bockris, Dražić and Despić² in 1961, which we call the BDD mechanism.

The reasons for these differences were found by Lorenz *et al.*³ to be due to the properties of the electrode material (annealed or strained wire) or to the lattice deformations induced by the absorption of cathodically evolved hydrogen⁴. Recently, Dražić and Vorkapić⁵ suggested a further improvement of the original BDD mechanism, the „branching“ mechanism which accounts for the observed

*Permanent address: Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, China

changes in the diagnostic criteria. The latest results⁶ of quasi steady state measurements in KOH solutions indicate that the same general mechanism can be extended to these solutions, as well, taking into account the differences in the thermodynamic stabilities of the reaction products at high pH, and the effects of Temkin type adsorption of the reaction intermediates.

Neutral solutions, even though of great practical importance, were not the subject of much experimenting. Passivation currents in these solutions are small so that active dissolution occurs in a rather short current density range. This, together with high iron affinity for oxygen makes great problems in achieving reasonable reproduction of experimental results.

Most of the studies in neutral solutions were devoted to the elucidation of the properties and structure of passive films and passivation⁷⁻¹⁰ in general. There are only a few papers in which anodic dissolution in neutral solutions was studied. Hoar and Farrer¹¹ obtained an anodic Tafel slope of about 60 mV/dec by steady state measurements, while Asakura and Nobe¹² obtained 40 mV/dec by the fast and about 80 mV/dec by the slow transient technique. Both papers report results in chloride solutions. Nord *et al.*¹³ obtained about 85 mV/dec in neutral acetic acid and sodium acetate by the slow sweep method. Katrevich *et al.*¹⁴ obtained about 60 mV/dec in neutral phosphate solutions using a rotating disc. Sulphate, perchlorate or borate buffer solutions used in many passive layer studies were not the subject of experimental work directed towards the active dissolution mechanism elucidation except the very recent paper of Burstein and Davies¹⁵ who studied the behaviour of a scratched iron surface in the pH range 0-14, including borate buffer of pH = 7.6. One should mention here the results of Freimen and Kolotyarkin who in their passivation studies on iron presented the experimental curves obtained in neutral Na₂SO₄ solutions¹⁶ and borate buffer with addition of Na₂SO₄¹⁷. From the Fig. 2 in reference 16 one can estimate two linear Tafel regions in the active dissolution part of the curve with about 60 and 120 mV/dec slopes while in reference 17 an accelerating effect of sulphate ions on the anodic reaction is evident.

In this work we attempted to obtain the diagnostic criteria from steady state measurements in neutral buffered (borate) and unbuffered (0.5M Na₂SO₄) solutions.

EXPERIMENTAL

Armco iron rods about 2 mm in diameter sealed in epoxy resin were used for experimenting. The electrode areas were 2.5 mm² and 59 mm² for unbuffered and buffer solutions, respectively. Prior to each experiment the electrode surface was grinded with 3/0 emery paper, washed in ethanol and triply distilled water (used also for solution preparation) and left for 30 min in the cell to obtain reproducible corrosion potentials. A standard three compartment glass cell flushed with purified nitrogen was used for experiments. 0.3 M boric acid and 0.15 M borax solutions in different ratios were mixed to obtain pH in the 6.6 to 8.0 range. In some experiments adequate amounts of KCl or Na₂SO₄ were added in order to obtain the solution composition stated later in the text. In the second set of experiments 0.5M Na₂SO₄ solution was used, the pH of which was adjusted by adding a few drops of 0.1M NaOH or 0.05M Na₂SO₄ solution.

After immersing the electrode and waiting for 30 min. to achieve a fairly stable corrosion potential, the electrode was polarized potentiostatically in 10 mV steps in the anodic direction with a 1 min wait for each point. This was sufficient to achieve the steady state of the anodic reaction, but did not allow the interference of other much slower processes (e.g. ageing, adsorption of impurities, oxygen, etc.). All the measured values are corrected for IR drops determined

in separate galvanostatic pulse measurements in the microsecond time range. A saturated calomel electrode was used as the reference electrode, but all the potentials were expressed on the standard hydrogen scale. All the measurements were carried out at room temperature ($23 \pm 3^\circ\text{C}$).

RESULTS

The results of the steady state polarization measurements in the active potential range are depicted in Figs 1a and 1b. Fig. 1a is for borate buffer solutions of pH 6.6, 7.1 and 8.0. Except for the part near the corrosion potentials which are different for different pH of the solution, at more positive potentials all three curves coincide in the linear Tafel region with a slope of about 120 mV/dec. This overlapping of the three Tafel lines should be interpreted as the apparent reaction order in respect to OH^- ions $n_{\text{OH}^-} \approx 0$.

Fig. 1b presents the results of similar measurements but in 0.5M Na_2SO_4 solutions with pH 6.4 and 7.9. These curves also coincide showing the independence of reaction rates on pH, but Tafel slopes are much smaller (about 60 — 70 mV/dec). However in sulphate solutions the reaction rate is faster, e.g. at -400 mV about 8 times.

In order to be able to correlate our measurements with the available literature data for neutral electrolytes¹¹⁻¹⁷, KCl was added to the borate buffer solution. Its concentration was 0.1M or 1M. The effect of the Cl^- ions added can be seen in Fig. 2 on curves 2 and 3 respectively, compared to curve 1 for Cl^- ion free borate solution. Here the polarizations were measured in a larger span of potentials including the passive potential region. In the active region, before the passivation peak, curves 1, 2 and 3 have a linear Tafel region with ca. 120 mV/dec slope, which follow practically the same line within the reproducibility limits of the experiments. However, large differences are observed between these curves in the passive potential region. While in borate solutions iron is passive with small variations of the passive dissolution current, the presence of Cl^- ions increases the anodic current density in the passive region up to rather large values. One should note that intensive pitting was observed in chloride solutions, so that the measured anodic currents for curves 2 and 3 in the potential region -0.1 to 0.1 V are average current densities, while the actual current densities in the pits must be several orders of magnitude larger. Hence, the presence of chloride ions does not act uniformly preventing passive layer formation, but rather destroys the passive layer at the „weak spots“, producing pits.

The presence of Na_2SO_4 in borate solutions acts differently, as shown by curve 4 in the same graph. The reaction rate is somewhat increased compared to pure borate solution, but in the active potential region two linear parts with about 60 and 120 mV/dec slopes can be visualized. In the passive region the presence of 0.5M Na_2SO_4 acts in a similar way as the presence of 1M KCl, leading to the formation of pits and an increase in the apparent current density in the -0.1 to 0 V potential range.

The appearance of the second linear portion in sulphate containing solutions led us to expand the potential limit of anodic polarization in pure sulphate solution to more positive values than shown in Fig. 1b. The results of these measurements in 0.5 Na_2SO_4 solution of pH 6.2 are represented by curve 3 in Fig. 3. The characteristics of this curve are: (i) it has two Tafel slopes, similar to the curve for borate plus sulphate solution shown in Fig. 2, and (ii) a linear Tafel

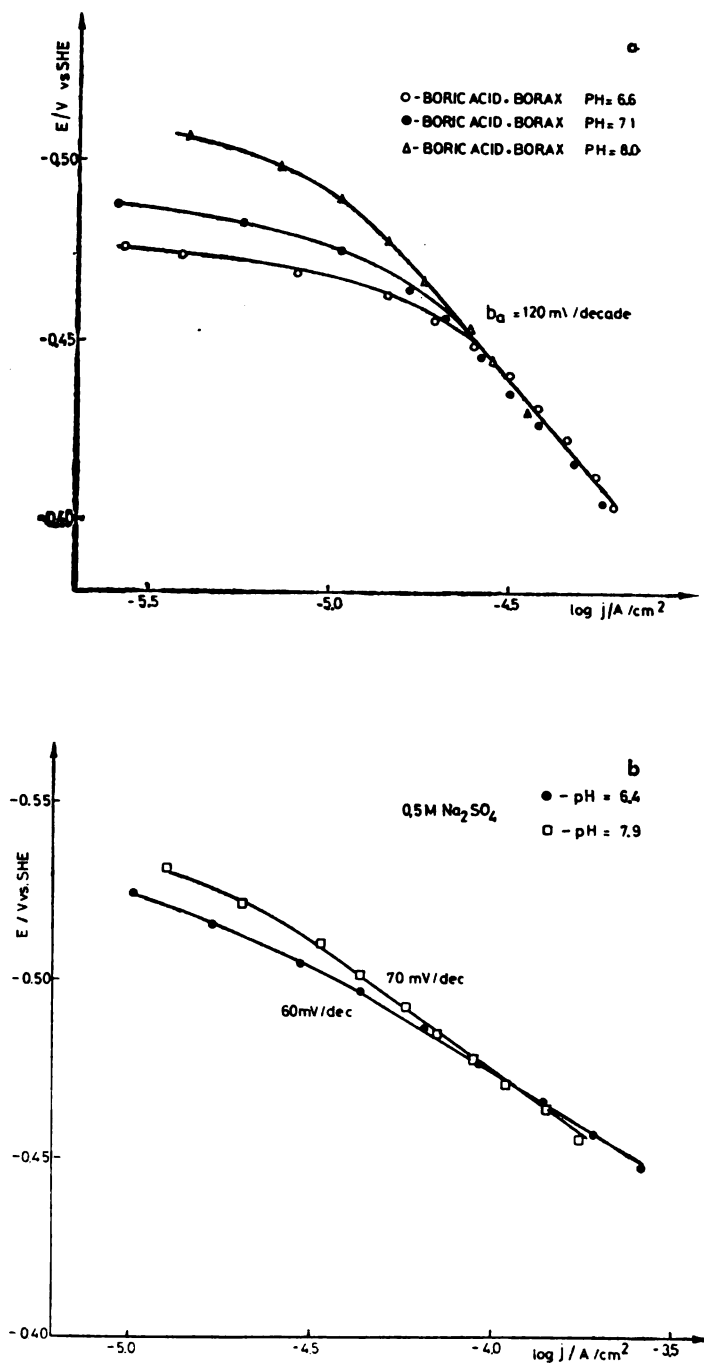


Fig. 1. Anodic polarization curves for ARMCO iron: a) in borate buffer solutions of pH 6.6, 7.1 and 8.0; b) in 0.5M Na_2SO_4 solutions of pH 6.4 and 7.9.

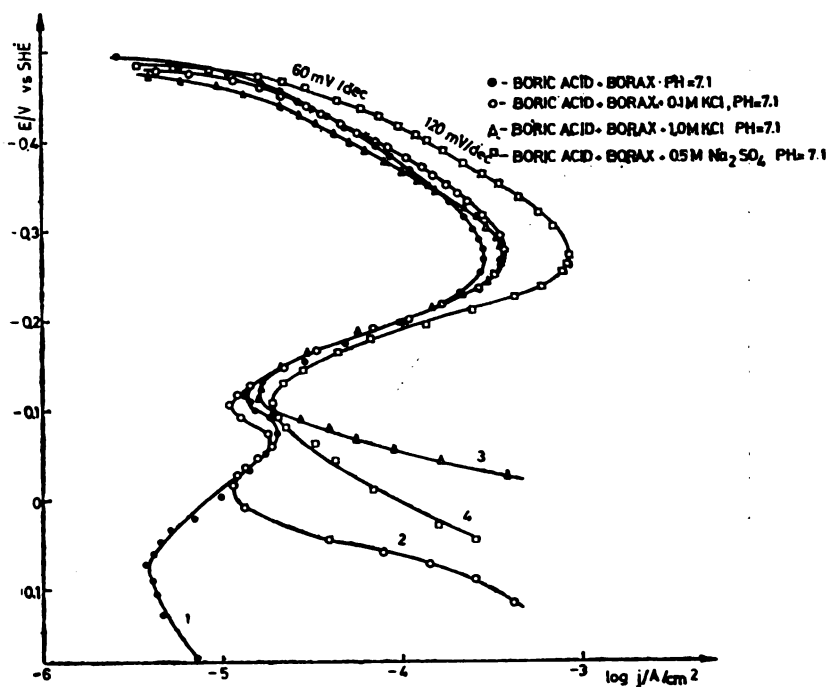


Fig. 2. Anodic polarization curves for iron in the active and passive regions of potential: 1. borate buffer solution ($\text{pH} = 7.1$) without any additions; 2. with 0.1M KCl; 3. with 1M KCl; 4. with 0.5M Na_2SO_4

line of up to ca 10^{-2} A/cm^2 was obtained without any sign of passivation in the whole potential range (-0.5 to -0.2 V) in which iron in borate solutions was already passive. In the graph shown in Fig. 3 curves 2 and 1 are drawn for comparison, representing curves 4 and 1 from Fig. 2, respectively. Acceleration of the dissolution reaction in the presence of sulphate ions is obvious from this graph.

DISCUSSION

(i) Interpretation of the 120 mV/dec Tafel slope.

As observed experimentally in borate buffer solutions three polarization curves for pH 6.6, 7.1, and 8.0 have the same linear Tafel part with a 120 mV/dec slope, apparently being independent of pH . This indicates: firstly, that there is no local pH change at the electrode surface which affects the reaction rate (in principle pH change could be induced by the formation of FeOH^+ or Fe(OH)_2 as the stable reaction products), and secondly, that the reaction rate is pH independent, i.e. $n_{\text{OH}^-} = 0$. Similar behaviour is shown by polarization curves in sulphate containing solutions at higher current densities.

Since it is widely accepted that the anodic dissolution reaction of iron in acidic^{2,18,19} and alkaline^{6,20} solutions is pH dependent ($n_{\text{OH}^-} = 1$) and includes two successive single electron exchange steps, the observed diagnostic criteria

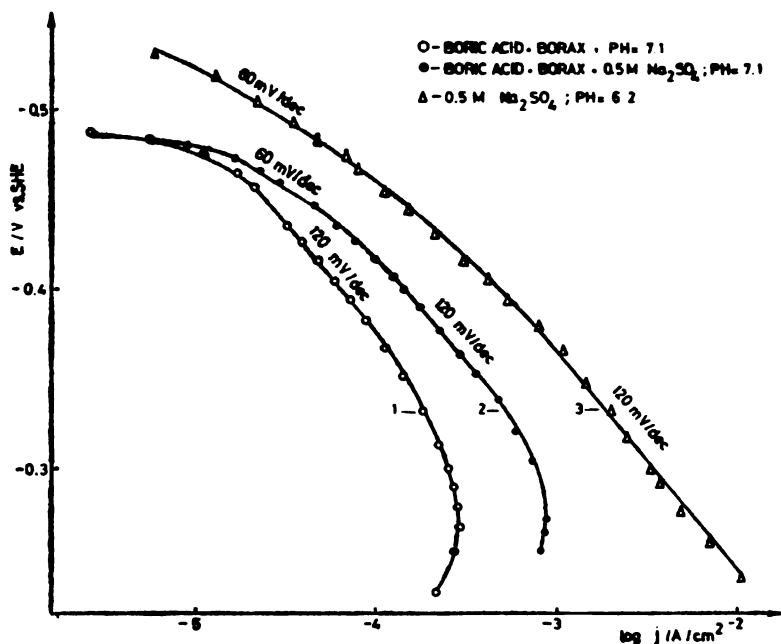


Fig. 3. Anodic polarization curves for iron: 1. in borate buffer solution; 2. borate buffer solution containing 0.5M Na_2SO_4 ; 3. 0.5M Na_2SO_4 solution.

could be interpreted as, either the mechanism in which the first electron exchange reaction step involving Fe and H_2O species is rate determining, or that the second step in e.g. the BDD mechanism is rate determining, but if surface coverage with FeOH_{ads} (θ_{FeOH}) has its maximal value and becomes independent of potential and pH.

An interesting diagram was obtained, as shown in Fig. 4, when anodic current densities at -0.49 V obtained by one of us² in sulphate solutions in the pH range 0.5–4.6 were plotted as a function of pH, together with the corresponding values for pH 6.4 and 7.9. Obviously they can be connected by a smooth curve having the slope -1 (i.e. $n_{\text{OH}^-} = 1$) up to $\text{pH} \approx 5$, changing gradually to 0 (i.e. $n_{\text{OH}^-} = 0$) for $\text{pH} 6-8$. It was rather surprising how these points representing the results of two experimentators, performing measurements 20 years after one another, with two practically different kinds of iron samples, fit well into a single curve. Since that cannot be a simple coincidence, one has to conclude that the mechanism of the anodic reaction in neutral solutions has to be the same as in acid solution, with possible small changes induced by increased pH. Hence, we are ruling out the possibility that the first electron exchange step of the anodic reaction can be the rate determining one, and accept the BDD mechanism as being operative in neutral solutions as well, assuming that $\theta_{\text{FeOH}} \rightarrow 1$. The similar change of slope from 1 to 0 in $\log j - \text{pH}$ diagram was obtained by Katrevich *et al.*¹⁴ in phosphate solutions for pH range 4–7.

A somewhat more realistic version of the BDD mechanism was given recently⁵ in the following form, designated as the branching mechanism:

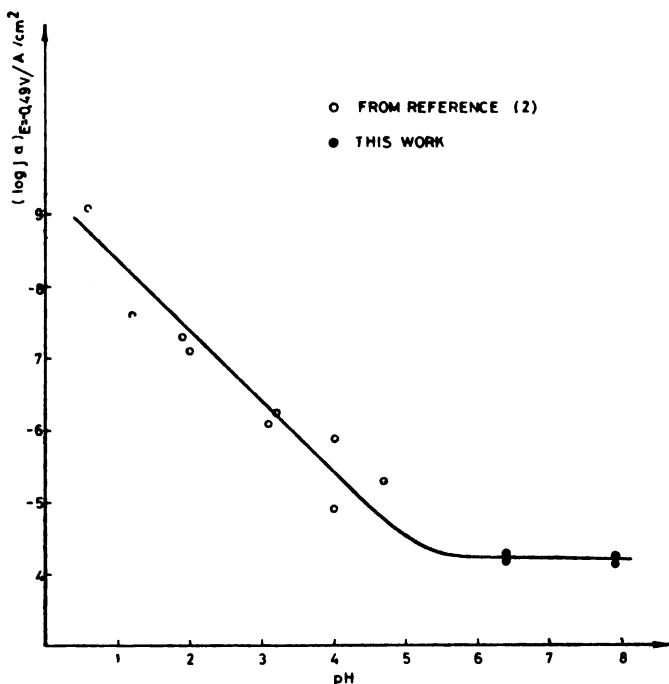
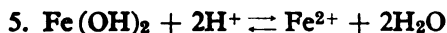
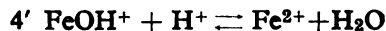
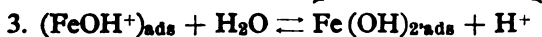
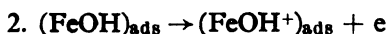


Fig. 4. Dependence of anodic current density at constant potential on pH. Negative value of the slope is n_{OH^-} .



Reaction path A is the same as the BDD mechanism if reaction 2 is taken as the rate determining step, and 3' and 4' are in pseudoequilibrium. However, if the desorption step 3' (or 3 in path B) becomes the rate determining by increasing the rate constant of reaction 2 (e.g. by mechanical strains (3) or hydrogen absorption (4) one should obtain a 30 mV/dec Tafel slope and the reaction order $n_{\text{OH}^-} = 1$, or $n_{\text{OH}^-} = 2$, if path A or path B is operative, respectively. Hence, the observed diagnostic criteria, often interpreted in the past by the Heusler catalytic mechanism¹ can be explained by the proposed branching mechanism in a simple, logical way. Introduction of the parallel path B, which is probably in acid and neutral solutions a path that consumes only a minor portion of the overall anodic current, together with the introduction of desorption step 4 (and 3' as well), leads to the rather slow attainment of the stationary surface coverage $\theta_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ [(or θ_{FeOH^+})]

which influences the number of free sites for reaction 1, so that one can consider this effect as a kind of a self inhibitive effect in longer time periods, until all the steps reach the real stationary state. It is possible that the so called ageing effects considered by many authors (cf. ref. 21) can simply be the slow attainment of stationary coverages by the reaction intermediates.

Hence, the observed 120 mV/dec Tafel slope and $n_{\text{OH}^-} = 0$ can be interpreted as a consequence of the BDD (or branching) mechanism in which reaction 2 is rate determining with the equilibrium of reaction 1 shifted to the right hand side by increased pH (compared to acid solutions) so that θ_{FeOH} has the highest possible value (i.e. $\theta_{\text{FeOH}} \rightarrow 1$) and hence becomes independent of potential and pH.

(ii) *Interpretation of the 60 mV/dec Tafel slope*

The observed 60 mV/dec Tafel slopes in sulphate solutions, (Fig. 1.b) independence of the anodic reaction rate on pH, and change of the Tafel slope from 60 to 120 mV/dec at higher current densities as observed for pure 0.5M Na_2SO_4 and borate solution containing 0.5M Na_2SO_4 , as shown in Fig. 3, are difficult to explain in terms of standard electrochemical kinetics.

One can expect a Tafel slope of 60 mV/dec in four different cases:

- (i) a two electron exchange reaction in one step;
- (ii) an ECE mechanism with single electron exchange reactions in the E steps;
- (iii) two consecutive single electron exchange reactions with Temkin adsorption of intermediates;
- (iv) a barrierless process.

Analysing these possibilities case (i) can be ruled out as energetically unfavourable compared to the two consecutive single electron exchange reactions. Case (ii) is possible in principle, but none of the mechanisms for iron dissolution proposed till now belong to the ECE type. Hence one has to assume for sulphate solutions a completely different mechanism in the neutral pH range than for the same solutions in the acidic range, which is highly improbable. Case (iii) is also possible, if one takes into account some indications²² that Temkin type adsorption might be of importance in the iron dissolution reaction. However, under no circumstances can Temkin adsorption lead to an apparent reaction order $n_{\text{OH}^-} = 0$, as obtained experimentally.

Finally, case (iv) should be considered. As shown by Krishtalik barrierless processes appear in chlorine and hydrogen evolution and azide ion oxidation²³ with the characteristic 60 mV/dec Tafel slope, which at higher current densities increases to 120 mV/dec. In all these reactions the first electron exchange reaction step is the one that is rate determining. Having the symmetrical energy barrier at higher current densities (i.e. $\beta = 0.5$), while at lower current densities the potential energy curves intersect at the bottom of the curve for the reaction product, leading formally to $\beta = 1$.

This approach can be applied to the iron dissolution reaction for both single electron steps in the BDD, or branching mechanism.

- (i) If we take that reaction 1 is r.d.s. it is easy to conclude that the barrierless process would give two slopes 60 and 120 mV/dec at lower and higher current densities respectively, and pH independency of the reaction rate.

(ii) If we take that reaction 2 is the r.d.s. and apply the same concept of the barrierless reaction for the second electron exchange step in the consecutive BDD mechanism one can derive that the anodic slope at lower current densities instead of $b_a = 2.3 RT/1.5F$ should be $b_a = 2.3 RT/2F$, i.e. 30 mV/dec., with $n_{OH^-} = 1$.

It is interesting to note here that the often obtained value of 30 mV/dec for the iron dissolution reaction, interpreted by the Heusler catalytic mechanism can also be treated as a consecutive BDD mechanism with a barrierless second reaction (reaction 2). However, we prefer the earlier given interpretation of the 30 mV/dec slope by the branching mechanism and switch from reaction 2 to desorption steps (3' or/and 4) as r.d.s. which gives better interpretation of the experimentally obtained reaction order $n_{OH^-} = 1.5-1.9$, than the barrierless reaction 2, when one expects $n_{OH^-} = 1$.

(iii) Good agreement between experiments and theory can be obtained however, if one assumes as in (ii), reaction 2 to be barrierless and r.d.s. but with $\theta_{FeOH} \rightarrow 1$, as assumed for borate solutions. Then, 60 mV/dec, at lower and 120 mV/dec at higher current densities are expected, and $n_{OH^-} = 0$. A schematic representation of the potential energy curves for the intermediates of the branching mechanism is given in Fig. 5. The full line curve for $FeOH_{ads}$ corresponds

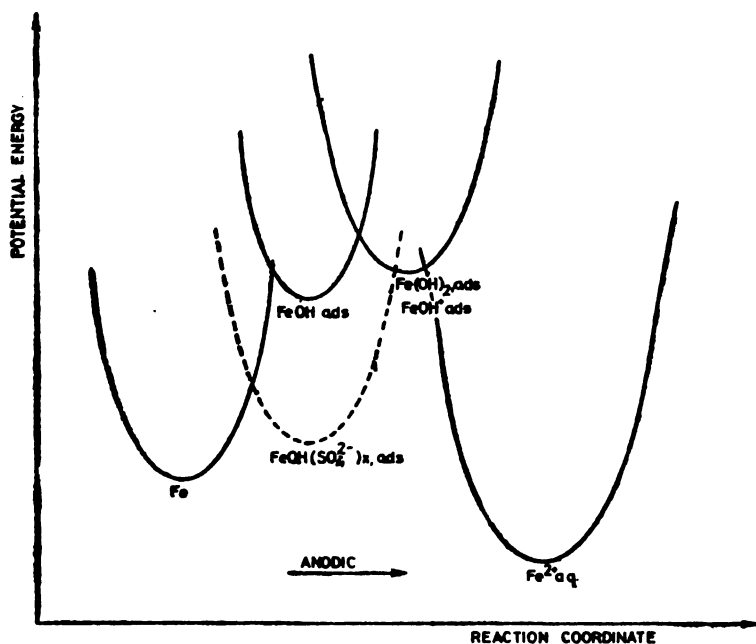


Fig. 5. Schematic representation of the potential energy curves for the BDD mechanism³. Broken line represent the possible effect of SO_4^{2-} ions. Note that the barrier between the two intermediates vanished.

to the most common situation in which due to the symmetrical barrier ($\beta = 0.5$) for $\theta_{FeOH} \ll 1$ one obtains 40 mV/dec and for $\theta_{FeOH} \rightarrow 1$, a 120 mV/dec slope, as was the case for borate solutions. Sulphate ions are known to adsorb intensively

at the iron surface²⁴ and also to make bridges between oxo-complexes²⁵. Hence, there are good reasons to believe that the contact of SO_4^{2-} ions with nearly a full monolayer of $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ can stabilize this species at the surface, and hence change its potential energy profile to a position indicated by the broken line, in Fig. 5. If this effect is sufficiently large, a symmetry of the barrier at the intersection point disappears and β becomes unity. Now, the overall barrier is smaller and at the same potential the reaction rate should be larger (cf. Fig. 3).

Among all the suggestions, only the mechanism given in (iii) is in good agreement with the experiments. Therefore, we assume that it is valid for neutral solutions in the presence of SO_4^{2-} ions, and perhaps some others that can change the energy state of the adsorbed intermediate. However, this has to be proven.

Acknowledgement. The authors are indebted to the Research Fund of the S.R. of Serbia for financial support.

ИЗВОД

АНОДНИ ПРОЦЕСИ НА ГВОЗДЕНОЈ ЕЛЕКТРОДИ У НЕУТРАЛНИМ ЕЛЕКТРОЛИТИМА

ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ и CHEN SHEN HAO

Технолошко-металушки факултет и Институт за електрохемију ИХТМ, Београдски универзитет, б. бр. 494, 11001 Београд

Анодно растварање гвожђа проучавано је у буферном боратном раствору, у раствору 0,5M Na_2SO_4 и њиховим смешама у области pH 6—8 стационарном методом мерења. У свим испитиваним растворима брзина анодне реакције не зависи од pH ($\rho_{\text{OH}^-} = 0$), док је брзина реакције већа у растворима који садрже SO_4^{2-} јоне. Експериментално одређени Тафелови нагиби били су 120 mV/dek у боратном и 60 mV/dek при нижим и 120 mV/dek при вишим густинама струје у сулфатним растворима. Добијени резултати објашњени су реакционим механизмом који су предложили Бокрис, Дражић и Деспић (BDD) (односно гранајућим механизмом као побољшаном варијантом BDD механизма) уз $\theta_{\text{FeOH}} \rightarrow 1$ за боратни раствор. Каталитички утицај SO_4^{2-} јона и два Тафелова нагиба у сулфатним растворима објашњени су ефектом SO_4^{2-} мостова између FeOH_{ads} уз смањење Гибсове слободне енергије интермедијара у BDD механизму, што други, спори ступањ преводи у безбаријерну реакцију.

(Примљено 10. децембра 1982)

REFERENCES

1. K. E. Heusler, *Z. Elektrochem.*, **62**, 582 (1958)
2. J. O'M. Bockris, D. M. Dražić, A. R. Despić, *Electrochim. Acta* **4**, 325 (1961)
3. G. Eichkorn, W. J. Lorenz, L. Albert, H. Fisher, *Electrochim. Acta* **13**, 183 (1968)
4. L. Ž. Vorkapić, D. M. Dražić, *Glasnik Hem. društva Beograd* **42**, 454 (1977)
5. D. M. Dražić, L. Ž. Vorkapić, *Ibid.* **46**, 595 (1981)
6. D. M. Dražić, Chen Shen Hao, *Electrochim. Acta*, **27**, 1409 (1982)
7. C. L. Foley, J. Kruger, C. J. Bechtold, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 994 (1967)
8. J. L. Ord, D. J. De Smet, *Ibid.* **123**, 1876 (1976)
9. M. Nagayama, M. Cohen, *Ibid.* **109**, 781 (1962)
10. M. Cohen, D. Mitchell, K. Hashimoto, *Ibid.* **126**, 442 (1979)
11. T. P. Hoar, T. W. Farrer, *Corrosion Sci.*, **1**, 49 (1961)
12. S. Asakura, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 13 (1971)

13. H. Nord, C. E. Foverskov, G. Bech Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 681 (1964)
14. A. N. Katrevich, G. M. Florianovich, Ya. M. Kolotyrkin, *Zash. Metal.* **10**, 369 (1974)
15. G. T. Burstein, D. H. Davies, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 33 (1981)
16. L. I. Freiman, Ya. M. Kolotyrkin, *Zash. Metal.* **1**, 77 (1965)
17. L. I. Freiman, Ya. M. Kolotyrkin, *Ibid.* **1**, 161 (1965)
18. J. Bessone, L. Karakaya, P. Lorbeer, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **22**, t1147 (1977)
19. G. M. Florianovich, L. A. Sokolova, Ya. M. Kolotyrkin, *Ibid.* **12**, 879 (1967)
20. T. Hurlen, *Ibid.* **8**, 609 (1963)
21. R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.* **11**, 551 (1981)
22. S. Asakura, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 19 (1971)
23. L. I. Krishtalik, „*Electrode Reactions, Mechanism of the Elementary Act*”, Nauka, Moscow 1979, pp. 43, 151 (in Russian)
24. N. Hackerman, S. J. Stephens, *J. Phys. Chem.*, **58**, 904 (1954)
25. A. A. Cotton, G. Wilkinson, „*Advanced Inorganic Chemistry*” 3rd Edition, Interscience Publ. New York 1972, p. 641.

STABILITY OF ADSORBED FERROUS HYDROXIDE IN ACIDIC SOLUTIONS*

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ, VERA J. DRAŽIĆ and MILORAD Ž. ATANACKOVIĆ

*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, YU-11001 Belgrade,
and Institute of Electrochemistry, ICTM, Belgrade, Yugoslavia*

(Received 10 December 1982)

By cyclic voltammetry it was demonstrated that monolayers of adsorbed $\text{Fe}(\text{OH})_2$ on pyrolytic graphite (PG) and gold electrode can not be washed out of the electrode surfaces even if the electrodes are kept for 60 minutes in solutions as acidic as $\text{pH} \approx 3$, even though thermodynamic data predict the otherwise known fact, that $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dissolves in solutions more acidic than $\text{pH} \approx 7$. The effect is ascribed to the change of the Gibbs free energy of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ by adsorption, and the adsorption energy ΔG_{ads} is estimated to be about 95 kJ mol^{-1} for Au, and somewhat larger for the PG surface.

It has been demonstrated in the recent years¹ that the attractive interaction energy between the atoms of metals adsorbed on the electrode surface, if sufficiently large, can produce up to a monolayer of partially or completely discharged adatoms at the potentials which are up to several hundred millivolts more positive than one would expect from the data of bulk thermodynamics. The phenomenon is termed underpotential deposition (UPD). It is reasonable to expect that all thermodynamic properties of any adsorbed particles will be changed as much as its chemical potential is changed by adsorption. On the other hand, in the analysis of iron dissolution reaction mechanisms it is often assumed that adsorbed hydroxo compounds of iron play an important role in the reaction mechanism. This is assumed to be valid also in acidic solutions^{2,3} even though one would not expect them to be thermodynamically stable in the usual sense. The purpose of this communication is to give experimental evidence that adsorbed ferrous hydroxide behaves differently than known from its bulk properties and that it might be a reaction intermediate or the precursor for iron passivation even in acidic solutions.

EXPERIMENTAL

The experiments were carried out using gold and pyrolytic graphite (PG) as the electrode materials on which ferrous hydroxide was adsorbed. A thin foil of pyrolytic graphite (Union Carbide Co.) cleaved from the larger specimen and insulated on the edges and on one side with Simplex, so that the active bare surface was about 0.5 cm^2 , served as the PG electrode. Gold

* Presented at the 33rd ISE meeting, Lyon, 1982.

foil (99.99% purity, 0.5 cm² active surface) served as the Au electrode. Such an electrode was put into a 0.5M Na₂SO₄ solution adjusted to pH 11 with NaOH. To this a FeSO₄ solution was added until the appearance of visible Fe(OH)₂ precipitate. Then, the electrode was taken out of this suspension, washed with an iron free Na₂SO₄ solution of pH 11 to remove the excess Fe(OH)₂ and put into a standard type three-compartment cell containing the same iron free sulfate solution of pH 11, flushed all the time with N₂.

Cyclic voltammetry curves were taken with a Wenking fast potentiostat (68FR0.5) coupled with a PAR Universal Programmer (model 175) and a Houston 2000 X-Y Recorder. A calomel electrode was used as the reference electrode, but the diagrams were recalculated to the standard hydrogen scale. All the measurements were carried out at ambient temperature (25 ± 2°C).

RESULTS AND DISCUSSION

Voltammograms of the adsorbed iron hydroxide layers in solution of pH 11 are shown in Fig. 1 for pyrolytic graphite (PG) (full line) and Au (broken line) as the substrate electrode material. Six well expressed peaks or shoulders can be seen, marked with the corresponding roman numerals, three of them in the anodic and three in the cathodic branch of the voltammogram. The peaks were better expressed when the sweep rate was higher. The peaks II and V are rather broad peaks, in some experiments showing the overlapping (as shown in Fig. 1) of the two very close peaks. The voltammograms for Au electrodes exhibited two additional peaks (or shoulders) at potentials more positive than 0.1 V, one in the anodic and one in the cathodic branch, shown in Fig. 1, but not marked

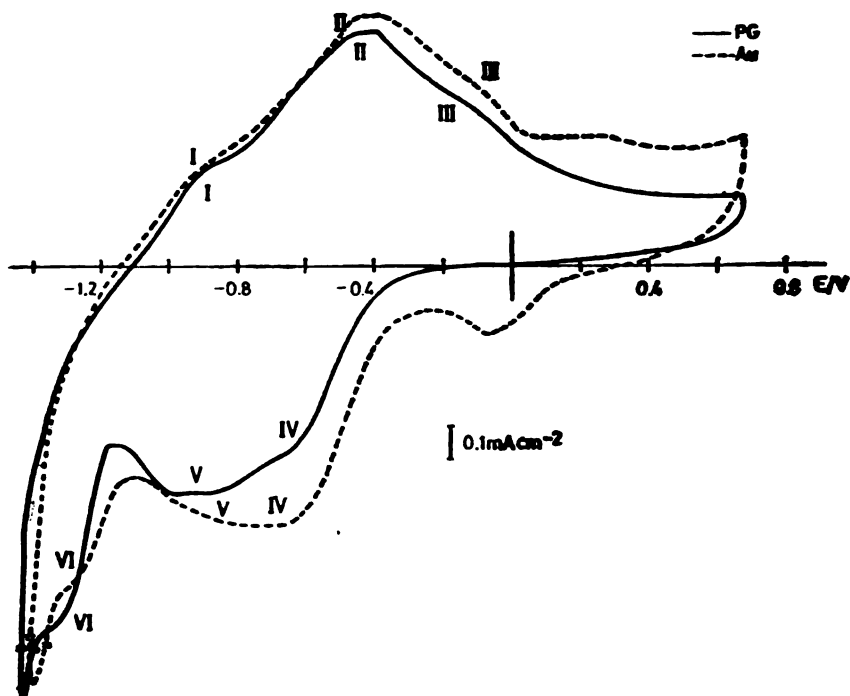


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the pyrolytic graphite (full line) and gold electrode (broken line) covered with adsorbed monolayer of iron hydroxide in 0.5 Na₂SO₄ solution of pH = 11. Sweep rate 500 mV s⁻¹.

with numbers. They are due to the oxidation or reduction of the Au surface itself. The potentiodynamic analysis of the iron electrode in 1M KOH solution carried out by Schrebler Guzman *et al.*⁴ revealed generally the same structure of voltammograms with three (sometimes four) peaks in the anodic and a shoulder and two peaks in the cathodic branch of the curve. The potentials of these peaks, however, were more negative than those shown in Fig. 1, which could be expected if the difference in pHs of the solutions is taken into the account. One should note that the heights of certain peaks (e.g. II and V) were changed somewhat with cycling, but after *ca.* 10 cycles they stabilized in the forms shown in Fig. 1. However, a slow decrease of the heights of the peaks with time was observed after a longer stay of the electrode in the solution (typically to one half of the initial values after 5 hours for Au of 1 1/2 hours for the PG electrode).

From the analysis of Schrebler Guzman *et al.*⁴ the peaks II and III with the corresponding cathodic shoulder IV and peak V are related to the oxidoreduction of Fe(II)/Fe(III) hydroxides, the differences between the heights of them, and their change with cycling, being a consequence of ageing, i.e. change of the hydroxide structure (e.g. polymerization), and hence the thermodynamic and possibly kinetic properties of the adsorbed hydroxide layers. From the area under peaks II and III one can calculate a charge of *ca.* 400 $\mu\text{C cm}^{-2}$ used for the oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_{2,\text{ads}}$ to $\text{Fe}(\text{OH})_{3,\text{ads}}$. Approximately the same area is under the cathodic peaks IV and V. This corresponds roughly to the oxidoreduction of a monolayer of adsorbed hydroxide^{5,6}. The relatively slow decrease of peak heights with time indicates the rather strong irreversibility of adsorption of both forms of hydroxides to the PG or Au surface. Shoulders I and VI are at more negative potentials than the peak potential for Fe(II)/Fe(III) transition. It is not possible presently to provide the proper explanation for them. Zerbino *et al.*⁷ assumed that shoulders at a similar position on voltammograms for iron in neutral solution indicate the formation (or oxidation) of atomic hydrogen; Schrebler Guzman *et al.*⁴ for similar shoulders obtained in alkaline solutions assumed that the formation of monovalent $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ species is the cause for them; there is also a thermodynamic possibility for the reduction of iron to the metallic state at the surface, or its oxidation in the anodic direction (shoulder I); and finally the underpotential deposition of iron adatoms on the PG or Au surface is also possible. The area under these shoulders is much smaller than expected for a monolayer. This would support the view that FeOH_{ads} in amounts much less than a monolayer is formed, as expected from the reaction mechanism⁸, but does not rule out the possibility of the underpotential deposition of iron adatoms. More detailed studies are necessary for a more adequate explanation.

In order to find out whether the adsorption of ferrous hydroxide to the substrate can change the pH range of its stability in the precipitated form, PG or Au electrodes prepared in the previously described way were put into sulfate solutions of lower pH values, kept in them for 60 minutes in the potential range -650 to -750 mV (in order to keep the hydroxide in the ferrous form), than the solution replaced with the original pH 11 sulfate solution and voltammograms recorded again. The area under peaks II and III representing the charge necessary for the oxidation of the remaining $\text{Fe}(\text{OH})_{2,\text{ads}}$ was estimated for each pH and electrode used and the results are shown in Fig. 2. They represent the dependence of the remaining charge after washing PG or Au electrodes in sulfate solution on the pH of solutions used for washing. As seen, there is a steady decrease of the remaining amount of hydroxide (i.e. equivalent charge) up to $\text{pH} \approx 3$, when

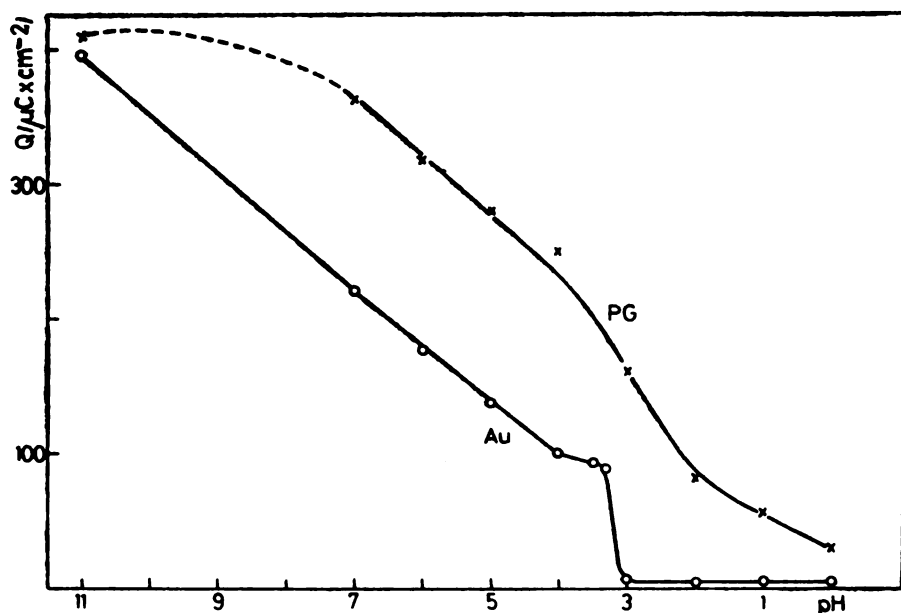


Fig. 2. Change under anodic peaks II and III (transition Fe(II)/Fe(III) hydroxide) as a function of pH of 0.5 M Na_2SO_4 solution in which the electrodes were kept for 60 min before the recording of the voltammograms.

for Au it abruptly drops practically to zero, while for the PG electrode some charge still remains even for solutions more acidic than $\text{pH} \approx 1$. Having in mind that $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dissolves in solutions more acidic than $\text{pH} \approx 7$, and that all the time while being in solutions more acidic than $\text{pH} \approx 7$ the electrodes were kept at the potentials when only ferrous hydroxide could be present at the surface, one has to conclude that the adsorbed ferrous hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_{2,\text{ads}}$, increased its thermodynamic stability. Namely, as calculated by Dražić and Vorkapić⁸, change of the Gibbs free energy of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ for the assumed Gibbs free energy of adsorption of 80 kJ mol^{-1} can change the equivalent solubility product for $\text{Fe}(\text{OH})_2$ from $10^{-11.5}$ to 10^{-29} . From the results shown in Fig. 2 one can calculate, taking the same approach, that $\text{Fe}(\text{OH})_{2,\text{ads}}$ is stable up to $\text{pH} \approx 3$, having an equivalent solubility product of *ca.* 10^{-32} , or that the free energy of adsorption, ΔG_{ads} , of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ to the Au surface is about 95 kJ mol^{-1} . The ΔG_{ads} for the PG surface is somewhat larger. The rather continuous decrease of the curve for the PG electrode in the pH region 4—0 indicates that adsorption of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ occurs at sites with different adsorption energies, which is reasonable for the heterogeneous PG surface.

ИЗВОД

СТАБИЛНОСТ АДСОРБОВАНОГ ФЕРО-ГИДРОКСИДА У КИСЕЛИМ РАСТВОРИМА

ДРАГУТИН М. ДРАЖИЋ, ВЕРА Ј. ДРАЖИЋ и МИЛОРАД Ж. АТАНАЦКОВИЋ

Технолошко-металуршки факултет и Институт за електрохемију ИХТМ, Универзитет у Београду, у. бр. 494, Карнегијева 4, 11001 Београд

Користећи методу цикличне волтаметрије показано је да монослој адсорбованог $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не може да буде спреман са електродне површине чак ни кад је електрода држана и по 60 минута у растворима киселости и до $\text{pH} \approx 3$, иако термодинамика предвиђа, иначе познату чињеницу, да се $\text{Fe}(\text{OH})_2$ раствара у растворима киселијим већ од $\text{pH} \approx 7$. Овај ефекат је приписан промени Гибсове слободне енергије $\text{Fe}(\text{OH})_2$ адсорпцијом, а енергија адсорпције ΔG_{ads} , процењена је на око 95 kJ/mol за Au, а нешто више за электроду од пиролизитичког графита.

(Примљено 10. децембра 1982)

REFERENCES

1. R. R. Adžić, D. N. Simić, A. R. Despić, D. M. Dražić, *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 587 (1975)
2. K. Heusler, *Z. Electrochem.*, **62**, 582 (1958)
3. J. O'M. Bockris, D. M. Dražić, A. R. Despić, *Electrochim. Acta* **4**, 325 (1961)
4. R. S. Schrebler Guzman, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 551 (1981)
5. R. N. O'Brian, K. V. N. Rao, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1245 (1965)
6. T. R. Jayaraman, V. K. Venkatesan, H. V. K. Udupa, *Electrochim. Acta*, **20**, 209 (1975)
7. J. O. Zerbino, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 703 (1981)
8. D. M. Dražić, L. Ž. Vorkapić, *Glasnik Hem. društva Beograd*, **46**, 595 (1981)

NOTE — БЕЛЕШКА

GAS CHROMATOGRAPHIC SEPARATION AND IDENTIFICATION BY MASS
SPECTROMETRY OF A MIXTURE OF LINEAR AND CYCLIC
POLYDIMETHYLSILOXANES

LJUBINKA J. BOGUNOVIĆ and MILOSAV D. DRAGOJEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

(Received 9 December 1982)

Abstract. Gas chromatographic conditions have been determined for the separation of a mixture of cyclic and linear polydimethylsiloxanes. Using gas chromatography combined with mass spectrometry this mixture was separated and each compound identified by its fragmentation pattern in the mass spectrometer

and the order and the moment of the appearance of different linear and cyclic polydimethylsiloxanes in the chromatogram were determined. On the basis of these data it is easy to perform a gas chromatographic analysis of a mixture containing cyclic polydimethylsiloxanes as well as linear ones.

★

One of the most reliable methods of analysing a polydimethylsiloxane mixture is the gas chromatographic method, but in order to identify the components of the mixture it is necessary to have test substances available. On this basis Carmichael *et al.*¹ developed a gas chromatographic method for the separation of dimethylsubstituted linear and cyclic siloxanes using a column with diphenylsiloxane-dimethylsiloxane copolymer which is not produced commercially. Some other columns were proposed by other authors^{2,3}. On the other hand Luskina *et al.*⁴ have separated a mixture of polydimethylsiloxanes using a column with SE-30 on Chromosorb AW HMDS and have determined the components of the mixture on the basis of the dependence of the logarithm of the retention time on the number of silicon atoms in the molecule. However, in such a case it should be borne in mind that cyclic as well as linear oligomers with the same number of silicon atoms in the molecule are present and so this method does not enable the identification of cyclic and linear oligomers with the same number of silicon atoms.

Our studies of the solvent effect on the condensation of tetramethyl-disiloxane-1,3-diol^{5,6} induced us to develop a method for the analysis of a polydimethylsiloxane mixture obtained by the condensation of tetramethyl-disiloxane-1,3-diol in different solvents. Using the gas chromatography—mass spectrometry

combination we have determined the conditions of separation and identification of the components of a mixture of linear and cyclic polydimethylsiloxanes and the moment of their appearance in the chromatogram.

A volume of 30 μ l of the mixture of linear and cyclic polydimethylsiloxanes was treated with 20 μ l of trimethylsilyldimethylamine in a screw capped vial with a Teflon lined seal, for 30 minutes, for silylation of the silanol groups of linear polydimethylsiloxanes. From this mixture a sample of 2 μ l was used for the analysis.

A Varian 1720 Model linear programmed temperature gas chromatograph was used for the gas chromatography — mass spectrometry analysis with the column of the gas chromatograph directly connected to the ionization chamber of the mass spectrometer. A 3.6 m long capillary column packed with SE-52 as the stationary phase on Chromosorb AW DMCS (a Perkin-Elmer product) was used. The injection port temperature was 320°C, and the temperature of the column was changed from 40° to 240° at a rate of 4°/min. Helium was used as the carrier with a flow of 30 cm³/min. The mass spectrometer was a Varian CH 7 with the electron source operated at 70 eV and 135°.

The separated compounds were identified from their fragmentation patterns in the mass spectrometer. The spectra were identical to the

spectra of cyclic and linear polydimethylsiloxanes recorded and discussed by Orlov.⁷

On the basis of the determined order and the moment of the appearance of definite cyclic and linear polydimethylsiloxanes in the chromatogram routine gas chromatography was

performed on the same column. A Perkin-Elmer F 7 instrument equipped with a flame ionization detector was used, the detector temp. being 260°, the injector temp. 320°, the column temp. 40—240° with the temp. rate 4 and a sample of 0.1 µl. Nitrogen was used as the

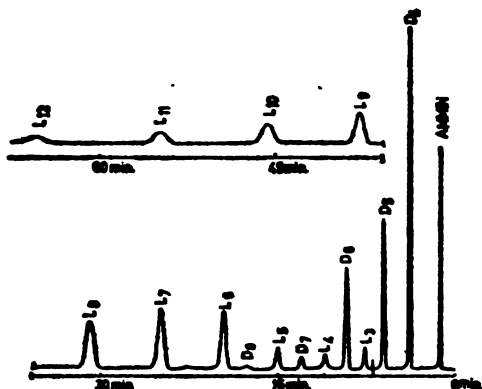


Fig. 1. Chromatogram of a mixture of linear and cyclic polydimethylsiloxanes recorded on the instrument Perkin-Elmer F-7. $D_n = [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$, $L_n = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n - \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

carrier, the pressure of nitrogen being 223 kPa. A typical chromatogram of a mixture of linear and cyclic polydimethylsiloxanes obtained by the condensation of tetramethyl-disiloxane-1,3-diol given in Fig. 1, recorded under the mentioned conditions, shows that under the mentioned conditions very distinct

separation is possible. It can be concluded that this method offers a simple and usable chromatographic procedure for the analysis of a mixture containing linear polydimethylsiloxane- α , ω -diols and cyclic polydimethylsiloxanes.

★

Acknowledgement. The authors would like to express their gratitude to Prof. Dr. N. E. Wiberg and to Dr. G. Fischer, Institute of Inorganic Chemistry, Munich University, for

their continuous interest in this work. These experiments were carried out at the Institute of Inorganic Chemistry, Munich University.

ИЗВОД

ГАСНО ХРОМАТОГРАФСКО РАЗДВАЈАЊЕ СМЕШЕ ЛИНЕАРНИХ И ЦИКЛИЧНИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И ЊИХОВА ИДЕНТИФИКАЦИЈА МАСЕНОМ СПЕКТРОМЕТРИЈОМ

ЉУБИКА Ј. БОГУНОВИЋ и МИЛОСАВ Д. ДРАГОЈЕВИЋ

Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, б. бр. 494, 11001 Београд

Разрађена је гасно-хроматографска метода раздвајања смеше цикличних и линеарних полидиметилсилоксана. Коришћењем гасне хроматографије и масене спектрометрије ова смеша је раздвојена и свако једињење је идентификовано на основу свог масеног спектра. Одређен је редослед и

момент појављивања различитих линеарних и цикличних полидиметилсилоксана у хроматограму тако да је омогућена лака и поуздана гасно-хроматографска анализа линеарних и цикличних полидиметилсилоксана.

(Примљено 9. децембра 1982)

REFERENCES

1. J. B. Carmichael, D. J. J. Gordon, C. E. Ferguson, *J. Gas Chromatog.* **4**, 347 (1966)
2. A. L. Smith, „*Analysis of Silicones*”, Wiley Interscience Publ., New York, London 1974, p. 233
3. B. M. Luskina, N. N. Troitskaya, V. V. Mosina, *Zh. Anal. Khim.*, **31**, 779 (1976)
4. K. Fujita, S. Kuwata, *Reports of the Central Customs Laboratory*, No. 17 (1977), Japan
5. M. D. Dragojević, Lj. J. Bogunović, *Glasnik Hem. društva Beograd* **46**, 183 (1981)
6. Lj. J. Bogunović, M. D. Dragojević, N. E. Wiberg, „Solvent effect on the condensation reaction of tetramethyl-disiloxane-1,3-diol”, Paper presented at the *3rd International Conference on the Mechanisms of Reactions in Solution*, Canterbury 1982
7. V. Yu. Orlov, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 2300 (1966).

ПРЕТХОДНО САОПШТЕЊЕ - COMMUNICATION PRÉLIMINAIRE

ПОКУШАЈ ДОБИЈАЊА ХЕКСАФЛУОРОХРОМАТНЕ(III) КИСЕЛИНЕ

МАРИЈА С. РАДОВАНОВИЋ, ВЕРА Ч. ШТЕПАНОВИЋ и СЛОБОДАН Д. РАДОСАВЉЕВИЋ

Завод за општу и неорганску хемију, Технолошко-металушки факултет Универзитета у Београду, бр. 494, 11001 Београд

(Примљено 6. децембра 1982)

Извод. Извршен је покушај синтезе хексафлуорохроматне(III) киселине деловањем концентрованог раствора HF на свеже синтетизовани талог $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Овај талог квантитативно реагује са раствором HF и даје јако кисео раствор, зелене боје ($\text{pH} = 0$). У добијеном десетоструко разблаженом раствору утврђено је присуство слободних F^- -јона (око 49%). При разблажењу раствора расте концентрација слободних F^- -јона. Претпоставља се да је преостали део флуора, око 51% од укупно унетог флуора, везан у комплексне јонове хрома опште формуле $[\text{CrF}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-3}$ (где је $x = 0$ до 5). Добијени раствор не садржи комплексни јон $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, пошто у његовом апсорпционом спектру није нађен максимум код 575 nm, већ су нађени само максимуми који су блиски максимуму за јон $[\text{CrF}_6]^{-3}$, који је код 658 nm.

*

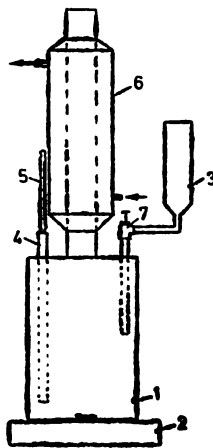
Хексафлуорохроматна(III)-киселина, $\text{H}_3[\text{CrF}_6]$ до сада није описана у литератури ни у чистом стању ни у раствору.

Синтеза $\text{H}_3[\text{CrF}_6]$ вршена је по поступку аналогном поступцима^{1,2} за синтезу хексафлуороалуминатне(III) киселине, $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$ и хексафлуорофератне(III) киселине, $\text{H}_3[\text{FeF}_6]$.

Покушај синтезе $\text{H}_3[\text{CrF}_6]$ у воденом раствору састојао се у деловању 40%-ног раствора HF на талог $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ у стехиометријском односу према једначини: $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_3[\text{CrF}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$ (1) Талог $\text{Cr}(\text{OH})_3$ са недефинисаним садржајем воде $[\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ добијен је на температури од 20° из 2 mol/dm³ воденог раствора $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 25%-ног раствора NH_4OH узетог у сувишку од 5%, према једначини:

$\text{CrCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
За реакцију (1) употребљен је свеже синтетизовани и влажан талог $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

испран водом до негатилне реакције на Cl^- -јон. Реакција према једначини (1) је егзотермна. Талог $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ квантитативно реагује са 40%-ним раствором HF током једног часа, уз постепено додавање HF и пораст температуре од 20 до 50°. За реакцију (1) употребљена је апаратура израђена од пластичног материјала шематски приказана на слици 1.



Слика 1-Fig. 1 Шема апаратуре за реакцију (1). 1. Реактор, 2. Магнетна мешалица, 3. Посуда за дозирања HF, 4. Уложак за термометар, 5. Термометар, 6. Водени хладњак испуњен куглицама, 7. Игличасти вентил.

Schematic view of the apparatus for reaction (1). 1. Reactor, 2. Magnetic stirrer, 3. HF supply, 4. Thermometer well, 5. Thermometer, 6. Water jacket filled with beads, 7. Needle valve.

Раствор добијен реакцијом (1) испитан је на следећи начин: а) одређена је рН-вредност потенциометријски, применом хинхидронове електроде, б) одређена је количина слободних F^- -јона у растворима јонске јачине $I = 0,5$, применом флуоридне јон-селективне електроде и баждарног дијаграма добијеног са стандардним растворима NaF и в) снимљен је апсорпциони спектар у области таласних дужина од 900 до 280 nm.

Производ реакције (1) је бистар зелени раствор; концентрације $4,74 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ рачунато на $H_2[CrF_6]$; има $pH = 0$.

Разблажењем овог раствора раствор се приметно не мења (боја раствора остаје иста и после 4 недеље), али се мења рН (види таблицу 1).

ТАБЛИЦА I TABLE

Промена рН при разблажењу раствора $H_2[CrF_6]$
A change of pH with dilution of $H_2[CrF_6]$ solution

Раствор $H_2[CrF_6]$ Concentration of $H_2[CrF_6]$ solution mol/dm ³	pH	
	24 часа после синтезе 24 hours after the synthesis	4 недеље после синтезе 4 weeks after the synthesis
$4,74 \cdot 10^{-1}$	0	0
$4,74 \cdot 10^{-2}$	1,1	1,08
$4,74 \cdot 10^{-3}$	2,2	2,2

При десетоструком разблажењу раствора рН порасте за 1,1 рН-јединице и ова вредност остаје непромењена и после 4 недеље.

Раствор концентрације $4,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ $H_2[CrF_6]$ има 48,9% слободних F^- -јона, рачунато на укупно унети флуор у

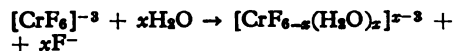
реакцију (1), односно 51,1% флуора је везано у комплексне јонове хрома и флуора: $[CrF_{6-x}(H_2O)_x]^{x-3}$ где је $x = 0$ до 6. Разблажењем овог раствора расте количина слободних F^- -јона (види таблицу II).

ТАБЛИЦА II TABLE

Промена количине F^- -јона при разблажењу $H_2[CrF_6]$
A change of the amount of F^- ions in a $H_2[CrF_6]$ solution with dilution

Раствор $H_2[CrF_6]$ Con- centration of $H_2[CrF_6]$ so- lution mol/dm ³	24 часа после синтезе 24 hours after the synthesis	pH 4 недеље по- сле синтезе 4 weeks after the synthesis
$4,74 \cdot 10^{-2}$	48,9	48,9
$4,74 \cdot 10^{-3}$	54,4	55,6

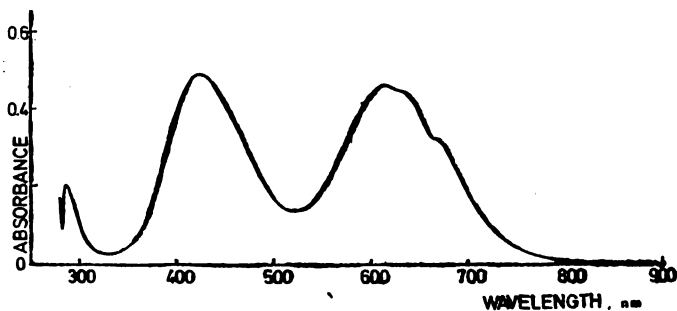
При разблажењу количина слободних F^- -јона расте што би се могло протумачити познатом хидратном изомеријом комплексних $Cr(III)$ -халогенидних јона тј. замном F^- -јона молекулима воде:



где је $x = 0$ до 6.

Спектрофотометријском анализом раствора $4,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, рачунато на $H_2[CrF_6]$, добијен је апсорпциони спектар приказан на слици 2.

На апсорпционом спектру присутан је изражени максимум на таласној дужини 613 nm и два мање изражена максимума на око 630 и око 665 nm. Познато је³ да се апсорпциони максимум ($10D_q$) за $[CrF_6]^{-3}$ -јон налази на таласној дужини од 658 nm. Стога се за добијене апсорпционе максимуме



Слика 2. Апсорпциони спектар раствора добијеног реакцијом (1).
Figure 2. Absorption spectrum of the solution obtained by reaction (1).

на таласним дужинама око ове вредности може претпоставити да припадају неком од комплексних јона хрома и флуора опште формуле: $[\text{CrF}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-3}$ ($x = 0$ до 5). Спектрофотометријском анализом истог раствора после четири недеље утврђено је да нема промена, односно добијен је апсорпциони спектар идентичан са спектром на слици 2. У апсорпционом спектру нема максимума код 575 nm , карактеристичног за $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ јоне, па се може рећи да ови јони нису присутни у добијеном раствору.

На основу добијених резултата, с обзи-

ром да у апсорпционом спектру нису нађени максимума који одговарају $[\text{CrF}_6]^{-3}$ -јону, не може се закључити да су ови јони присутни у синтетизованом раствору. Међутим, како нисмо снимали концентровани раствор, већ десетоструко разблажени раствор, може се претпоставити да су $[\text{CrF}_6]^{-3}$ -јони вероватно присутни у концентрованом раствору, јер су испитивања показала да се разблаживањем раствора повећава концентрација слободних F^- -јона. У нашим даљим испитивањима настојаћемо да ову претпоставку потврдимо.

S U M M A R Y

AN ATTEMPT TO SYNTHESIZE HEXAFLUOROCHROMIC(III) ACID

MARIJA S. RADOVANOVIĆ, VERA Č. ŠČEPANOVIĆ and SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ

Institute of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

Synthesis of hexafluorochromic(III) acid was attempted by reacting concentrated hydrofluoric acid with freshly prepared $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precipitate. This precipitate reacts quantitatively with HF, giving a very acidic, green solution ($\text{pH} = 0$). In the obtained tenfold diluted solution the presence of free F^- ions ($\approx 49\%$) was detected. Upon dilution of the solution the concentration of free F^- ions increases. It was assumed that the remaining fluorine, about 51% of the original

amount, is bound in a chromium ion complex of the general formula $[\text{CrF}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-3}$, where x can take any value between 0 and 5. There is no $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ ion present in the obtained solution since there is no maximum at 575 nm in the absorption spectra. On the other hand, there are maxima around 658 nm , where a maximum for the $[\text{CrF}_6]^{-3}$ ion should occur.

(Received 6 December 1982)

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Ščepanović, S. Radosavljević, J. Mišović, *J. Fluorine Chem.* **3**, 403 (1973)
2. В. Шћепановић, С. Радосављевић, С. Маринковић, *Гласник Хем. друштва Београд* **44**, 303(1979)
3. J. E. Huohly, *"Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity"*, Harper and Row, New York 1978, p. 363.

ПРЕТХОДНО САОПШТЕЊЕ-COMMUNICATION PRÉLIMINAIRE

ON THE PREPARATION OF FLUOROPHOSPHATE GLASSES

SMILJKA B. STEVIĆ

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P. O. Box 494, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia

Abstract. The procedure for preparing aluminium, iron and chromium fluoride glasses with a sodium metaphosphate basis is described. The limits of the vitreous domain were determined by the ratio: $0 < \frac{\text{Al, or Fe, or Cr}}{\text{Na}} < 1$. Fluorine enrichment of phosphate glasses is

obtained using fluorinating agent (NH_4HF_2). The degree of fluorination depends on the molar fraction of MeF_3 ($\text{Me} = \text{Al, Fe, Cr}$) in the initial mixture. By introducing the metal(III) fluoride in the sodium metaphosphate glass it was possible to obtain glasses with a high F/O ratio.

★

It is known that the introduction of fluorine in oxide glasses may lead to improved optical properties¹. Therefore, it was interesting to study the conditions for obtaining fluorine rich glasses.

It was shown in a previous communication² that the systems $x\text{AlF}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ are suitable for production of such glasses. In the synthesis of those glasses ammonium hydrogen fluoride was used as the fluorinating agent. By this procedure it was possible to obtain sodium aluminium fluorophosphate glasses with high fluorine content. The purpose of the present investigation was to produce, by the same procedure, fluorophosphate glasses of iron and chromium. Fluorine was introduced in the form of FeF_3 and CrF_3 .

The procedure of glass preparation utilizes the conditions used in the glass industry. A mixture of fine roasted powders of sodium metaphosphate, iron or chromium fluoride and ammonium hydrogen fluoride used as the fluorinating agent is melted in a covered Pt crucible. Fluorination is followed by evolution of different gaseous products. The fluorinating time depends on the heating regime and takes from 20 to 60 min. When there are no more volatile products escaping from the crucible the melt is intensively heated by a burner for 5 min to accomplish fusion and quenched at air conditions. The glasses are then casted into molds and annealed in a muffle furnace.

Comparison of synthetic and analytical data on the composition of aluminium, iron and chromium fluorophosphate glasses is given in

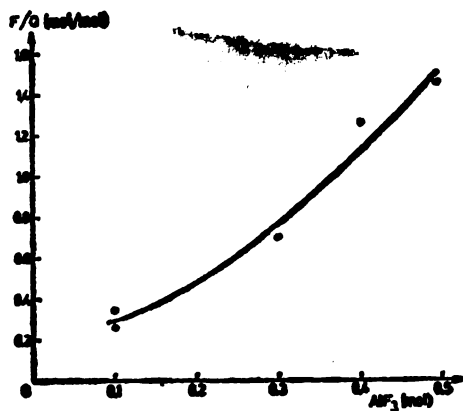
Table I. The obtained data show that the possibility of introducing fluorine into the glass was limited by the MeF_3 ratio in the

TABLE I. Compositions of investigated fluorophosphate glasses.

Composition of initial mixture (+ NH_4HF_2)	Glass composition		ΔF (mol)
	III Me/Na (mol/mol)	III Me/F (mol/mol)	
0.1 AlF_3 —0.9 NaPO_3	0.11	0.16	+0.32
0.1 AlF_3 —0.9 NaPO_3	0.11	0.13	+0.46
0.30 AlF_3 —0.70 NaPO_3	0.43	0.29	+0.14
0.41 AlF_3 —0.59 NaPO_3	0.69	0.30	+0.13
0.48 AlF_3 —0.52 NaPO_3	0.29	0.36	—0.09
0.02 FeF_3 —0.98 NaPO_3	0.02	0.02	+0.83
0.03 FeF_3 —0.97 NaPO_3	0.03	0.03	+0.83
0.08 FeF_3 —0.92 NaPO_3	0.09	0.16	+0.25
0.19 FeF_3 —0.81 NaPO_3	0.23	0.28	+0.09
0.39 FeF_3 —0.61 NaPO_3	0.64	0.42	—0.25
0.05 CrF_3 —0.95 NaPO_3	0.05	0.06	+0.57
0.10 CrF_3 —0.90 NaPO_3	0.11	0.15	+0.56
0.15 CrF_3 —0.85 NaPO_3	0.18	0.15	+0.45
0.30 CrF_3 —0.70 NaPO_3	0.43	0.28	+0.42
0.40 CrF_3 —0.60 NaPO_3	0.67	0.30	+0.30

starting mixture. As the metal(III) fluoride content increases, the fluorinating effect decreases.

By this procedure it was possible to obtain materials with a very high molar F/O ratio.



In iron fluorophosphate glasses this ratio was near 0.75 and in aluminium fluorophosphate glasses it reached 1.45 (Fig. 1).

The limits of the vitreous domain for all investigated systems were between:

$$0 < \frac{\text{Al, or Fe, or Cr}}{\text{Na}} < 1$$

For compositions richer in metal(III) fluoride a vitroceraic or ceramic material was obtained.

Fig. 1. Dependence of the F/O ratio on the molar fraction of AlF₃.

ИЗВОД

ДОБИЈАЊЕ ФЛУОРОФОСФАТНИХ СТАКАЛА

СМИЉКА В. СТЕВИЋ

Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, п. пр. 494, 11001 Београд

Описан је поступак за добијање флуорофосфатних стакала алуминијума гвожђа и хрома. Границе области остакљивања одређене су односом: $0 < \frac{\text{Al, Fe ili Cr}}{\text{Na}} < 1$. Повећање садржаја флуора у стаклу постигнуто је коришћењем амонијум-хидроген-флуорида као флуороирајућег агенса. Сте-

пен флуоровања зависи од молског удела MeF_3 ($\text{Me} = \text{Al, Fe, Cr}$) у полазној смеси. Увођење метал(III)-флуорида у натријум-метафосфатно стакло омогућило је добијање флуорофосфатних стакала са високим односом F/O

(Примљено 10. децембра 1982.)

REFERENCES

1. M. J. Weber, C. B. Layne, R. A. Saroyan, D. Milam, *Optics Commun.* **18**, 171 (1976)
2. S. Stević, J. J. Videau, J. Portier, *Rev. Chim. Miner.* **15**, 529 (1978).

ERRATA

У раду аутора В. Валента, А. Тасића, Б. Ђорђевића и Д. Грозданића: Термодинамичке допунске функције за систем ацетон-циклохексан, *Гласник Хем. друштва Београд* 46 (7) 349—355 (1981) уочене су следеће грешке на страни 352:

с т о ј и:

$$A = a_0 + a_1T + a_2T^2$$

$$B = b_0 + b_1T + b_2T^2 \quad (6)$$

$$C = c_0 + c_1T + c_2T^2$$

$$\begin{aligned} h^E = -RT^2[(x_1 - x_1^*)a_1 + 2a_2T + (b_1 + \\ + 2b_2T)(2x_1 - 1) + (c_1 + 2c_2T)(2x_1 - \\ - 1)^2] \quad (7) \end{aligned}$$

т р е б а:

$$A = a_0 + a_1(T-273,15) + a_2(T-273,15)^2$$

$$B = b_0 + b_1(T-273,15) + b_2(T-273,15)^2 \quad (6)$$

$$C = c_0 + c_1(T-273,15) + c_2(T-273,15)^2$$

$$\begin{aligned} h^E = -RT^2[(x_1 - x_1^*)a_1 + 2a_2(T-273,15) + \\ [b_1 + 2b_2(T-273,15)](2x_1 - 1) + [c_1 + \\ + 2c_2(T-273,15)](2x_1 - 1)^2] \quad (7) \end{aligned}$$

Ове измене не мењају резултате и не утичу на закључке до којих се дошло у наведеном раду.

САДРЖАЈ КЊИГЕ 47

НЕОРГАНСКА ХЕМИЈА (INORGANIC CHEMISTRY)

<i>D. D. Vasović, Đ. R. Stojaković and S. D. Radosavljević: The possibility of utilizing mixed hydrous chromium oxide for the preparation of alkaline chromate(III) solutions</i>	605
<i>В. Ч. Шћейановић, С. Д. Радосављевић и С. Р. Маринковић: Добијање хексафлуоробалтне(III)-киселине и хексафлуорониколитне(II)-киселине у воденом раствору и у облику кристалохидрата</i>	611
<i>М. С. Радосављевић, В. Ч. Шћейановић и С. Д. Радосављевић: Покушај добијања хексафлуорохроматне(III)-киселине (Претходно саопштење)</i>	671
<i>С. Б. Сивевић: Добијање флуорофосфатних стакала (Претходно саопштење)</i>	675

НЕОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (INORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>T. J. Pasijor: Кулометријске неутрализационе и редокс-титрације у неводеним срединама (Преглед)</i>	153
<i>I. J. Zsigrai and D. B. Bartusz: Thermometric titration in molten hydrated calcium nitrate</i>	429

ОРГАНСКА ХЕМИЈА (ORGANIC CHEMISTRY)

<i>B. Ž. Jovanović, M. D. Muškatirović and Ž. D. Tadić: Kinetics of thermal dealkylation of 2,4-bis(alkylamino)-6-chloro-s-triazines. Effect of α-methyl substitution</i> . . .	1
<i>D. A. Miljković and K. M. Gaši: An alternative synthesis of 3β-acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one</i>	19
<i>D. A. Miljković and K. M. Gaši: A novel synthetic approach to 3β-acetoxy-17-picolinylidene-5-androsten-16-one</i>	173
<i>A. M. El-Naggar, M. R. Zaher and S. A. A. El-Ghaffar: Synthesis of some peptides containing tryptophan, valine and glycine</i>	253
<i>G. Karminski-Zamola, M. Dukić and J. Jakopčić: Preparation and isomerization of 3-(2-furyl)-2-phenylacrylamide (Note)</i>	395
<i>M. Lj. Mihailović, D. Marinković, N. Orbović and S. Konstantinović: The formation of cyclic ethers from olefinic alcohols. VIII. Cyclization of some open-chain unsaturated alcohols with N-bromosuccinimide and <i>tert</i>-butyl hypobromite</i>	407
<i>V. Krstić and M. Muškatirović: Solvolysis of substituted 2-aryl-2-cyclohexyl-1-methylethyl tosylates</i>	473
<i>M. Stefanović, B. Šolaja and I. Aljančić-Šolaja: Asymmetric synthesis of optically active epoxy alcohols from achiral tiglic and angelic acids (Note)</i>	601
<i>Ž. D. Tadić, M. D. Muškatirović and B. Ž. Jovanović: Kinetics of thermal dealkylation reaction of 2,4-bis(alkylamino)-6-chloro-s-triazines). α-Phenylsubstitution effect</i> .	

ОРГАНСКА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА (ORGANIC ANALYTICAL CHEMISTRY)

<i>K. Nikolić, R. Popović und M. Bodiřoga: Konduktometrische Bestimmung von Chloroquin</i>	61
<i>D. Skala, M. Bastić and J. A. Jovanović: Analysis of alkylbenzene and alkylcyclohexyne mixtures</i>	489
<i>M. Bastić, Lj. Bastić and J. A. Jovanović: Tocopherols in vegetable oils</i>	571

ФИЗИЧКА ОРГАНСКА ХЕМИЈА (PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY)

<i>I. Gutman and I. Juranić: On the dependence of π-electron charge distribution on molecular topology. II</i>	183
<i>G. S. Nikolić, M. T. Sokolov and M. D. Muškatirović: Determination of inductive and anchimerically assisted effects in the acetolysis of cyclohexenylmethyl and 2-cyclohexenylethyl brosylates</i>	323

<i>I. Gutman</i> : Topological properties of benzenoid molecules (Review)	453
<i>D. Jeremić, S. Milosavljević, M. Lj. Mihailović and Richards</i> : Deuterium-induced ^{13}C NMR isotope shifts for signal assignment and determination of the deuteration site in 2-decanone and cyclopentadecanone	563
<i>I. Gutman and A. V. Teodorović</i> : Correlation between topological resonance energy and some quantitative physico-chemical properties of benzenoid hydrocarbons	579

ХЕМИЈА ПРИРОДНИХ ПРОИЗВОДА (CHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS)

<i>M. Stefanović, M. Đermanović and M. Verenčević</i> : Chemical investigation of the plant species <i>Artemisia vulgaris</i> L. (Compositae)	7
<i>M. Stefanović, S. Mladenović, M. Đermanović and N. Ristić</i> : Sesquiterpene lactones from domestic plant species <i>Tanacetum serotium</i> L. (Compositae)	13
<i>M. Đermanović, S. Mladenović, N. Ristić and M. Stefanović</i> : Sesquiterpene lactones from <i>Laserpitium alpinum</i> L. (Umbelliferae) (Note)	317
<i>N. Ristić, M. Đermanović, S. Mladenović, A. Jokić and M. Stefanović</i> : Chemical investigation of domestic plant species <i>Tanacetum macrophyllum</i> Willd (Compositae) (Note)	319
<i>S. Mladenović, M. Stefanović and M. Đermanović</i> : Sesquiterpene lactones from Yugoslav plant species <i>Telekia speciosa</i> (Schreber) Baumg. (Compositae) (Note)	321

БИОХЕМИЈА (BIOCHEMISTRY)

<i>M. Milosavljević, A. Galineo, V. Đermanović and D. Petrović</i> : Microbial transformation of streptomycin. III. Isolation and characterization of a degradation product of streptomycin	89
<i>R. M. Jankov, V. Šoškić and M. Stefanović</i> : Microbiological transformation of steroids. VIII. Fermentation of androstane 2,3-epoxides by <i>Helicostylum piriforme</i> and by <i>Curvularia clavata</i> Jain	241
<i>Đ. Petrović, B. Barl, A. Galineo, V. Vandel, M. Milosavljević and V. Đermanović</i> : Immobilization of glucoamylase. IV. Covalent bonding of the enzyme to modified cellulose matrices	483
<i>Đ. Petrović, B. Barl and A. Galineo</i> : Immobilization of glucose isomerase. I. Covalent bonding of the enzyme to modified cellulose matrices	557

МАКРОМОЛЕКУЛИ (MACROMOLECULES)

<i>М. Бурић, М. Новаковић, Б. Марковић и З. Пејровић</i> : Одређивање конформације полимерних низова применом методе Монте Карло	25
<i>M. Govedarica</i> : Über mechanische Eigenschaften von Polycarbonat-Folien. I.	99
<i>З. С. Пејровић и Џ. Мешић</i> : Утицај степена умрежења на особине епоксидних смола	189
<i>V. J. Rekalic, M. E. Tenc-Popović, S. D. Radosavljević and J. Zozuk</i> : Splitting of the S-S bond in disulfide polymers by the sulfide ion in the presence of sulfite	637
<i>Lj. J. Begunović and M. D. Dragojević</i> : Gas chromatographic separation and identification by mass spectrometry of a mixture of linear and cyclic polydimethylsiloxanes (Note)	667

ОПШТА ФИЗИЧКА ХЕМИЈА (GENERAL PHYSICAL CHEMISTRY)

<i>N. N. Ikononov, M. R. Todorović, N. Đ. Kovačić and I. D. Holclajtner-Antunović</i> : Investigation of radiofrequency and arc discharges in ethanol vapour	37
<i>O. Nešković, M. Veljković, D. Golobočanin, M. Miletic and K. F. Zmbov</i> : Bond dissociation energies in the CH_3CN molecule from mass spectrometric electron impact studies	105
<i>М. В. Власова, С. И. Горбачук, С. Н. Громыко, Н. Г. Каказей, В. М. Мельник, И. Н. Францези и М. М. Ристич</i> : Влияние высоких давлений на особенности консолидации дисперсного порошка окиси магния	111
<i>М. М. Силвановић</i> : Одређивање термодинамичких карактеристика равнотеже кондензовано стање — пара алкалних метала	125

<i>Lj. D. Arsov and D. Slavkov</i> : Paramètres optiques de la surface de cuivre polie électrolytiquement	133
<i>C. M. Paduch</i> : Исследование спекания в системе $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$	211
<i>D. Kovač, M. Veljković, M. Miletić and K. F. Zmbov</i> : The ionization potential of the AuLi molecule and the binding energy of the AuLi^+ ion (Note)	217
<i>D. S. Veselinović and D. L. Malesev</i> : pH-Metric determination of dissociation constants of monohydroxybenzene	347
<i>B. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, И. В. Груднева, Д. П. Ускокович и М. М. Ристич</i> : Зависимость механических свойств хрупких ковалентных кристаллов от структурных факторов	361
<i>S. Bačić and Ž. Vuković</i> : Investigation of defects in the microcrystalline structure of barium carbonate by the tracer method	433
<i>A. З. Чолић и С. К. Кончар-Бурђешкић</i> : Пренос масе на дно суда при капљању на танке слојеве течности	437
<i>Lj. T. Petkovska, O. M. Nešković and J. D. Puzesin</i> : Vapour pressure isotope effect of acetaldehyde	583
<i>M. R. Todorović, I. D. Holclajtner-Antunović, N. N. Ikonov and N. Đ. Kovačić</i> : Investigation of chemical reactions in capacitatively coupled r.f. discharge in ethanol vapour	589
<i>Lj. Kolar-Amić</i> : New solutions for the kinetic model of homogeneous nucleation	595
<i>R. R. Ninković and D. N. Radovanović</i> : Isotonic measurements of aqueous mixtures of potassium sulphate and magnesium sulphate	615
<i>М. Маричић, М. Теулазић-Стевановић, Љ. Косић-Гвозденовић и Т. Јанаковић</i> : Миграција октаедарских катјона из кристалне решетке ка изменљивом положају у Н-облику монтморилонита	625
<i>М. Maričić and M. Teclazić-Stevanović</i> : The standard free energy of the cation reaction of the biionic (Ca, Na)-form of montmorillonite	631

ЕЛЕКТРОХЕМИЈА (ELECTROCHEMISTRY)

<i>R. R. Adžić and M. S. Levata</i> : Oxidation of ethylene glycol on platinum by foreign metal ad-atoms (Note)	83
<i>З. Д. Сиљанковић</i> : Утицај неких катјона на механизам и кинетику електроталоженија и растварања бакра	301
<i>I. Tabaković and Z. Grujić</i> : Electrochemical oxidation of 1,5-diphenyl-3-(4-hydroxycoumarinyl)- Δ^2 -pyrazoline	339
<i>T. Solomun, I. Tabaković and V. Rapić</i> : Ferrocene compounds. X. Thermodynamics of successive electron transfer in some bridged ferrocenyl derivatives	399
<i>K. I. Popov, M. D. Maksimović, V. M. Nakić and M. D. Spasojević</i> : Elimination of the concentration overpotential by square-wave alternating current in establishing the Tafel relationship	511
<i>A. Damjanović, D. B. Šepa and M. V. Vojnović</i> : Electrochemical reduction of oxygen at platinum electrodes (Review)	531
<i>D. M. Dražić and Chen Shen Hao</i> : Anodic processes on an iron electrode in neutral electrolytes	649
<i>D. M. Dražić, V. J. Dražić and M. Ž. Atanacković</i> : Stability of adsorbed ferrous hydroxide in acidic solutions	661

СПЕКТРОСКОПИЈА, АТОМСКА (ATOMIC SPECTROSCOPY)

<i>B. Pavlović, B. Golubov and Ž. Živanov</i> : Influence of the temper cast structure on the results of the emission spectrometric analysis of castings	141
<i>I. D. Holclajtner-Antunović, V. M. Georgijević and V. M. Vukanović</i> : Investigation of the axial radiation intensity distribution for different cathode shapes	293
<i>J. С. Добросављевић, В. Г. Анијонијевић и М. Маринковић</i> : Спектрохемијско одређивање неких токсичних метала у пшеници и производима од пшенице	389

СПЕКТРОСКОПИЈА, МОЛЕКУЛСКА (MOLECULAR SPECTROSCOPY)

<i>M. Perić and M. Krmar</i> : Theoretical treatment of large amplitude bending vibrations in the $^2\Pi_u$ state of BH_2	43
<i>Lj. J. Bogunović, M. D. Dragojević, S. V. Ribnikar and U. B. Mioč</i> : Estimation of the solvent effects on hydrogen bonds in solutions of an organosiloxanediol	199
<i>D. I. Raković, S. A. Stepanyan and L. A. Gribov</i> : I.r. study of poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride. I. Solution of the inverse spectroscopic problem for succinic anhydride	261
<i>D. I. Raković, S. A. Stepanyan and L. A. Gribov</i> : I.r. study of poly(2-phenylvinyl ethyl ether)-co-maleic anhydride. II. Calculation of the spectral distribution curve of absorption coefficients	273
<i>Ž. V. Knežević, J. D. Puzazin, N. R. Miljević and G. Jancsó</i> : Temperature dependence of some vibrational frequencies in liquid acetonitrile	497

РАДИАЦИОНА ХЕМИЈА И ФОТОХЕМИЈА (RADIATION CHEMISTRY AND PHOTOCHEMISTRY)

<i>V. Reš and M. Bravar</i> : Influence of the physical state on the ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol)	331
---	-----

ХЕМИЈА КОМПЛЕКСНИХ ЈЕДИЊЕЊА (CHEMISTRY OF COMPLEXES)

<i>R. O. Torović and M. B. Čelap</i> : Isomerization of bis(diamine)dinitrocobalt(III) complexes	55
<i>M. R. Tomašević-Čanović and D. S. Veselinović</i> : Investigation of fluoride complexes of aluminium in water — ethanol systems	205
<i>A. Antić-Jovanović, M. Jeremić and S. Kovačević</i> : Raman spectral study of zinc(II)-thiocyanate interaction in aqueous solutions	309
<i>Th. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, M. Kanellaki and A. G. Galinos</i> : Quinoline compounds of mixed complex haloacids of Zn(II), Cd(II) and Hg(II)	353
<i>S. Sarić and I. J. Gal</i> : Kinetics of the reaction of Cr(III) with Ca(II)-EDTA complexes	417

КАТАЛИЗА И РЕАКЦИОНА КИНЕТИКА (CATALYSIS AND REACTION KINETICS)

<i>H. H. Јовановић, М. В. Ситанковић, Д. М. Јовановић и С. М. Јовановић</i> : Испитивање каталитичког процеса добијања ацеталдехида из етанолa:	93
<i>D. M. Dražić, Z. V. Ledinski, S. K. Zečević and M. Ž. Atanacković</i> : Transition metal catalysts for carbon air-electrodes in neutral chloride solutions	503

МЕТАЛИКА (METAL SCIENCES)

<i>B. Б. Јовић, З. Г. Бурић и Л. Ф. Новаковић</i> : Одређивање коефицијента дифузије антимона у раствору индијума	75
<i>Б. М. Анђелић, Н. Н. Видојевић и Н. М. Нововић-Симовић</i> : Дилатометријско понашање магацинг челика Fe-Ni-Co-Mo-Ti типа при малој брзини загревања	147

ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО (CHEMICAL ENGINEERING)

<i>R. N. Pawnović, M. R. Janković and B. D. Škrbić</i> : A modified Ishii-Otto method for multistage multicomponent separation calculation with stage efficiencies included	67
<i>A. Š. Tolić, M. N. Sovilj, G. N. Vatai, B. D. Škrbić and D. Lj. Petrović</i> : Study of extraction characteristics of a multicomponent system: Selected oil distillate — furfural	283
<i>С. Шербановић, О. Шуйовић и Б. Ђорђевић</i> : Предсказивање параметара равнотеже система етан — угљендиоксид директним методом у интервалу од 233 до 283K	369
<i>A. N. Grizo, F. A. Poposka and G. Popović</i> : Mathematical model of chalcopyrite leaching	381

<i>Љ. М. Драгићевић и Б. М. Живановић: Прогноза састава и особина материјала методом математичке статистике</i>	<i>445</i>
<i>М. Бурић, М. Новаковић и А. Шел: Избор оптималне сировинске основе за производњу комплексних минералних ђубрива методом линеарног програмирања .</i>	<i>517</i>

ИНДЕКС АУТОРА

- Аљанчић-Шолаја И. 601
 Анђелић Б. М. 147
 Антић-Јовановић А. 309
 Антонијевић В. Г. 389
 Арсов Љ. Д. 133
 Атанацковић М. Ж. 503, 661
 Аџић Р. Р. 83

 Барл Б. 483, 557
 Бартус Д. Б. 429 (Bartusz D. B)
 Бастић Љ. 571
 Бастић М. 489, 571
 Бачић С. 433
 Богуновић Љ. Ј. 199, 667
 Бодирога М. 61
 Бравар М. 331

 Ванђел В. 483
 Васовић Д. Д. 605
 Ватаи Ђ. Н. 283
 Вељковић М. 105, 217
 Веренчевић М. 7
 Веселиновић Д. С. 205, 347
 Видојевић Н. П. 147
 Власова М. В. 111
 Војновић М. В. 531
 Вукановић В. М. 293
 Вуковић Ж. 433

 Гал И. Ј. 417
 Галинос А. Г. (Galinos A. G.) 353
 Гаши К. М. 19, 173
 Георгијевић В. М. 293
 Голобочанин Д. 105
 Голубов Б. 141
 Говедарица М. Н. 99
 Горбачук С. И. 111
 Грибов Ј. А. 261, 273
 Гридњева И. В. (Гриднева И. В.) 361
 Гризо А. Н. 381
 Громико С. Н. (Громыко С. Н.) 111
 Грујић З. 339
 Гутман И. 183, 453, 579

 Дамјановић А. 531
 Добросављевић Ј. С. 389
 Драгичевић Љ. М. 445
 Драгојевић М. Д. 199, 667
 Дражић В. Ј. 661
 Дражић Д. М. 503, 649, 661
 Дукић М. 395

 Белинео А. 89, 483, 557
 Бермановић В. 483
 Бермановић М. 7, 13, 89, 317, 319, 321
 Ђорђевић Б. 369
 Бурић З. Г. 75
 Ђурић М. 517

 Ел-Гаффар С. А. А. (El-Ghaffar S. A. A.) 253
 Ел-Нагар А. М. (El-Naggar A. M.) 253

 Живанов Ж. 141
 Живановић Б. М. 445
 Жигран И. Ј. 429

 Зафиропулос Т. Ф. (Zafiroopoulos Th. F.) 353
 Захер М. Р. (Zaher M. P.) 253
 Зечевић С. К. 503
 Змбов К. Ф. 105, 217
 Зозук Ј. 637

 Икономов Н. Н. 37, 589

 Јакопчић К. 395
 Јанаћковић Т. 625
 Јанков Р. М. 241
 Јанковић М. Р. 67
 Јанчо Г. (Jancso G.) 497
 Јеремић Д. 553
 Јеремић М. 309
 Јовановић Б. Ж. 1, 643
 Јовановић Д. М. 93
 Јовановић Ј. А. 489, 571
 Јовановић Н. Н. 93
 Јовановић С. М. 93
 Јовић В. Б. 75
 Јокић А. 319
 Јурањић И. 183

 Казакеј Н. Г. (Каказеј Н. Г.) 111
 Канелаки М. (Kanellaki M.) 353
 Кармински-Замола Г. 395
 Кнежевић Ж. В. 497
 Ковач Д. 217
 Ковачевић С. 309
 Ковачевић Н. Ђ. 37, 589
 Колар-Анић Љ. 595
 Константиновић С. 407
 Кончар-Ђурђевић С. К. 437
 Костић-Гвозденовић Љ. 625
 Крмар М. 43
 Крстић В. 473

 Левата М. С. 83
 Ледински З. В. 503

 Максимовић М. Д. 511
 Малешев Д. Ј. 347
 Маринковић Д. 407
 Маринковић М. 389
 Маринковић С. Р. 611
 Маричић М. 625, 631
 Марковић Б. 25
 Мельник В. М. (Мельник В. М.) 111
 Мешић Џ. 189
 Милетић М. 105, 217
 Милосављевић М. 89, 483
 Милосављевић С. 553
 Миљевић Н. Р. 497
 Миљковић Д. А. 19, 173
 Миљман Ј. В. (Миљман Ј. В.) 361
 Миоч У. Б. 199

Михаилович М. Љ. 407, 553
 Младеновић С. 13, 317, 319, 321
 Мушкатиновић М. Д. 1, 323, 473, 643

Накић В. М. 511
 Нешковић О. М. 105, 583
 Николић Г. С. 323
 Николић К. 61
 Нинковић Р. Р. 615
 Новаковић Ј. Ф. 75
 Новаковић М. 25, 517
 Нововић-Симовић Н. М. 147

Орбовић Н. 407

Павловић Б. 141
 Пауновић Р. Н. 67
 Пастор Т. Ј. 153
 Перић М. 43
 Перлепес С. П. (Perlepes S. P.) 353
 Петковска Љ. Т. 583
 Петровић Д. Љ. 283
 Петровић Ђ. 89, 483, 557
 Петровић З. С. 25, 189
 Попов К. И. 511
 Поповић Г. 381
 Поповић Р. 61
 Попоска Ф. А. 381
 Пупезин Ј. Д. 497, 583

Радић С. М. 211
 Радовановић Д. Н. 615
 Радовановић М. С. 671
 Радосављевић С. Д. 605, 611, 637, 671
 Раковић Д. И. 261, 273
 Рапић В. 399
 Рек В. 331
 Рекалић В. Ј. 637
 Рибникар С. В. 199
 Ристић М. М. 111, 361
 Ристић Н. 13, 317, 319
 Рихарц Р. (Richarz R.) 553

Сарић С. 417
 Скала Д. 489
 Славков 133

Совиљ М. Н. 283
 Соколов М. Т. 323
 Соломун Т. 399
 Спасојевић М. Д. 511
 Станковић З. Д. 301
 Станковић М. В. 93
 Стевановић М. М. 125
 Стевић С. Б. 675
 Степанјан С. А. (Степанян, С. А.) 261, 273
 Стефановић М. 7, 13, 241, 317, 319, 321, 601
 Стојаковић Ђ. Р. 605

Табаковић И. 339, 399
 Тадић Ж. Д. 1, 643
 Тенц-Поповић М. Е. 637
 Теодоровић А. В. 579
 Тецилазић-Стевановић, М. 625, 631
 Тодоровић М. Р. 37, 589
 Толић А. Ш. 283
 Томашевић-Чановић М. Р. 205
 Торовић Р. О. 55
 Трефилов В. И. 361

Ђелап М. Б. 55

Ускоковић Д. П. 361

Францевич И. Н. 111

Холцлајтнер-Антуновић И. 37, 293, 589

Чен Шен Хао (Chen Shen Hao) 649
 Чолић А. З. 437

Шел А. 517
 Шеп Д. Б. 531
 Шербановић С. 369
 Шиповац О. 369
 Шкрбић Б. Д. 67, 283
 Шолаја Б. 601
 Шошкић В. 241
 Шћепановић В. Ч. 611, 671

Le Bulletin de la Société chimique Belgrad 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, YU-11001, Belgrade, Yougoslavie.

L'abonnement annuel à la revue est 70,00 \$ U.S. (ou équivalent) payable à „Jugoslovenska knjiga”, B. p. 36, YU-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, P. O. Box 550, YU-11001 Belgrade, Yugoslavia.

The annual subscription rate is US \$ 70.00 (or equivalent) payable through „Jugoslovenska knjiga”. P. O. Box 36, YU-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, почт. ящик 550, 11001 Белград, Югославия.

Стоимость годовой подписки 70 долларов США (или в любой другой конвертируемой валюте, по курсу). Оплата осуществляется через предприятие „Југословенска књига”: почт. ящик 36, 11001 Белград, Югославия.

Rédacteur en chef: SLOBODAN V. RIBNIKAR

Faculté des Sciences, Université de Belgrade, B. p. 550, YU-11001 Belgrade

Rédacteur de ce numéro: DRAGUTIN DRAŽIĆ

Rédacteur technique: STJEPAN P. RADIĆ

Conseil de Rédaction

V. CANIĆ, A. DESPIĆ, M. DRAGOJEVIĆ, 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, Ž. ČEKOVIĆ, M. ČELAP, I. DRAGANIĆ, D. DRAŽIĆ, B. ĐORĐEVIĆ, S. ĐORĐEVIĆ, F. GAAL, S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, L.J. LORENC, U. MIOČ, A. MUK, M. MUŠKATIROVIĆ, S. NIKETIĆ, V. REKALIĆ, M. RISTIĆ, M. ROGULIĆ, A. STOJILJKOVIĆ, V. ŠČEPANOVIĆ, M. TENC-POPOVIĆ, A. TOLIĆ, V. VAJGAND, A. VALČIĆ et J. VELIČKOVIĆ

САДРЖАЈ

In memoriam: Проф. др Александар М. Лeko, 1890—1982	V
*Д. Д. Васовић, Ђ. Р. Стојаковић и С. Д. Радосављевић: Могућност примене мешовитог хидратисаног оксида хрома за добијање алкалних раствора хромата (III)	605
В. Ч. Шћепаковић, С. Д. Радосављевић и С. Р. Маринковић: Добијање хексафлуорокобалтне(III) киселине и хексафлуорониколатне(II) киселине у воденом раствору и у облику кристалохидрата	611
*Р. Р. Нинковић и Д. Н. Радовановић: Осмотски коефицијенти у систему калијум-сулфат-магнезијумсулфат-вода	615
*М. Маричић, М. Тецилазић-Стевановић, Љ. Костић-Гвозденовић и Т. Јанаћковић: Миграција октаедарских катјона из кристалне решетке ка изменљивом положају у Н-облику монтморилонита	625
*М. Маричић и М. Тецилазић-Стевановић: Стандардна слободна енергија реакције измене јона код бијонског (Ca, Na) — облика монтморилонита	631
*В. Ј. Рекалић, М. Е. Тенц-Пойовић, С. Д. Радосављевић и Ј. Зозук: Раскидање S-S везе у дисулфидним полимерима сулфид-јоном у присуству сулфит-јона	637
*Ж. Д. Тадић, М. Д. Мушкатировић и Б. Ж. Јовановић: Кинетика реакције термалне деалкилације 2,4-бис(алкиламино-6-хлоро- <i>s</i> -триазина. Ефекат α -фенил-супституције	643
*Д. М. Дражић и Chen Shen Hao: Анодни процеси на гвозденој електроди у неутралним електролитима	649
*Д. М. Дражић, В. Ј. Дражић и М. Ж. Атанацковић: Стабилност адсорбованог феро-хидроксида у киселим растворима	661
*Љ. Ј. Богунковић и М. Д. Драгојевић: Гасно-хроматографско раздвајање смеше линеарних и цикличних полидиметилсилоксана и њихова идентификација масеном спектрометријом (Белешка)	667
М. С. Радовановић, В. Ч. Шћепаковић и С. Д. Радосављевић: Покушај добијања хексафлуорохроматне(III) киселине (Претходно саопштење)	671
С. Б. Стевић: Добијање флуорофосфатних стаклата (Претходно саопштење)	675
Errata	677
Садржај књиге 47	679
Индекс аутора	685

* На страном језику

AUG 23 1983
LIBRARY
CONTENTS

*In memoriam: Professor Aleksandar M. Leko, 1890—1982	V
D. D. Vasović, Đ. R. Stojaković and S. D. Radosavljević: Possibility of utilizing mixed hydrous chromium oxide for preparation of alkaline chromate(III) solutions	605
*V. Č. Šćepanović, S. D. Radosavljević and S. R. Marinković: The preparation of hexafluorocobaltic acid and hexafluoronickelic acids in aqueous solution and in the hydrated form	611
R. R. Ninković and D. N. Radovanović: Isotonic measurements of aqueous mixtures of potassium sulphate and magnesium sulphate	615
M. Maričić, M. Tecilazić-Stevanović, Lj. Kostić-Gvozdenović and T. Janačković: Migration of octahedral cations from the crystal lattice to an exchangeable position in the H-form of montmorillonite	625
M. Maričić and M. Tecilazić-Stevanović: The standard free energy of the cation reaction of the bionic (Ca, Na)-form of montmorillonite	631
V. J. Rekalić, M. E. Tenc-Popović, S. D. Radosavljević and J. Zozuk: Splitting of the S-S bond in disulfide polymers by the sulfide ion in the presence of sulfite	637
Ž. D. Tadić, M. D. Muškatirović and B. Ž. Jovanović: Kinetics of thermal dealkylation reaction of 2,4-bis(alkylamino-6-chloro- <i>s</i> -triazines). α -Phenylsubstitution effect	643
D. M. Dražić and Chen Shen Hao: Anodic processes on an iron electrode in neutral electrolytes	649
D. M. Dražić, V. J. Dražić and M. Ž. Atanacković: Stability of adsorbed ferrous hydroxide in acidic solutions	661
Lj. J. Bogunović and M. D. Dragojević: Gas chromatographic separation and identification by mass spectrometry of a mixture of linear and cyclic polydimethylsiloxanes (Note)	667
*M. S. Radovanović, V. Č. Šćepanović and S. D. Radosavljević: An attempt to synthesize hexafluorochromic(III) acid (Preliminary communication)	671
S. B. Stević: Preparation of fluorophosphate glasses (Preliminary communication)	675
Errata	677
Contents of Volume 47	679
*Author index	685

* In Serbo-Croatian