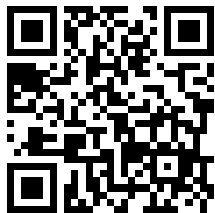


---

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

Google™ books

<http://books.google.com>



Phys Sci.  
QD



1  
577 Књига 38 Volume

1973

Свеска 5-6 No.

GHDBAX 38 (5-6) 329-396 (1973)

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

Srpsko-hemicka društvo

# ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BEOGRAD

Уредник:  
АЛЕКСАНДАР Р. ДЕСПИЋ  
Заменик уредника:  
СЛОБОДАН В. РИБНИКАР  
Уредништво:  
Карнегијева ул. 4  
Београд

Rédacteur en chef:  
ALEKSANDAR R. DESPIĆ  
Rédacteur adjoint:  
SLOBODAN V. RIBNIKAR  
Rédaction:  
4, rue Carnégie  
Beograd

1973

Гласник Хем. друштва Београд  
Bull. Soc. chim. Beograd

„Гласник Хемичког друштва Београд” је једновремено и научни часопис за теоријску и примењену хемију: Универзитетна у Београду, Институтна за хемију, технологију и металургију, Београд и Универзитетна у Новом Саду

## САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

<i>Vojin D. Krstanović, Miroslav J. Gašić and Milutin Stefanović: The Influence of C<sub>2</sub>- and C<sub>17</sub>-Substituents on Isomerisation Rates of Steroidal 5,6-Dibromo-Derivatives</i> .....	329
<i>Јелена Ј. Бојановић, Миланка О. Чорбић, Нага М. Борђевић и В. С. Панјић: Нуклеохистони тимуса у старењу и инволуцији</i> .....	343
<i>Јелена Ј. Бојановић, Слободанка М. Дујанчић, Рагмила М. Шековић и Нага М. Борђевић: Нуклеинске киселине тимуса новорођених и одраслих пацова</i> .....	349
<i>Мара Кликса-Мајић и Момир Маринковић: Спектрометријско одређивање берилијума у бакарним легурама помоћу стабилизованог лука</i> .....	357
<i>Јелена С. Мајић-Добросављевић: Спектрографско одређивање флуора у урану и његовим оксидима применом цеви за пражњење са цилиндричном катодом</i> .....	367
<i>Dragutin M. Dražić, Lazar Ž. Vorkapić and Radoslav R. Adžić: Carbon-Air Electrode for Metal-Air Batteries and Fuel Cells</i> .....	375
<i>Раге М. Ђосовић и Драјица Н. Ђурковић: Електролитичка рафинација кадмијума применом амалгамних биполарних електрода</i> .....	383
<i>Драјица Н. Ђурковић, Србобран М. Пејровић и Раге М. Ђосовић: Зонално топљење бизмута</i> .....	391
<i>Извештај Управног одбора СХД о раду у 1972 години.</i> .....	397

### Савет редакције:

Проф. др инг. Б. БОЖИЋ, проф. др Л. ВИТОРОВИЋ, проф. др В. ВУКАНОВИЋ, проф. др инг. Д. ДЕЛИЋ, проф. др инг. М. ДРАГОЈЕВИЋ, проф. др А. ЛЕКО, проф. др М. МИХАИЛОВИЋ, проф. др В. МИЋОВИЋ, проф. др М. МЛАДЕНОВИЋ, проф. др инг. С. РАДОСАВЉЕВИЋ, проф. инг. С. РАШАЈСКИ, проф. др Ђ. СТЕФАНОВИЋ, проф. др М. СТЕФАНОВИЋ, проф. др Д. СУНКО, проф. др инг. В. ЦАНИЋ

### Уређивачки одбор:

Проф. др В. ВАЈГАНД, проф. др инг. Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, др М. ГАШИЋ, проф. инг. др А. ДЕСПИЋ, проф. др инг. Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, проф. др инг. Д. ДРАЖИЋ, проф. инг. др С. ЂОРЂЕВИЋ, др Д. ЈЕРЕМИЋ, инг. Д. ЈОВАНОВИЋ, др инг. С. ЈОВАНОВИЋ, проф. др инг. С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, др Љ. ЛОРЕНЦ, др С. МЛАДЕНОВИЋ, др инг. М. МУШКАТИРОВИЋ, проф. др инг. П. ПУТАНОВ, проф. др инг. В. РЕКАЛИЋ, проф. др С. РИБНИКАР, проф. др С. РИСТИЋ, др инг. М. РОГУЛИЋ, др инг. И. СТАМЕНКОВИЋ, др А. СТОЈИЉКОВИЋ, др инг. М. ТЕНЦ-ПОВИЋ, проф. др М. БЕЛАП, проф. др инг. В. ШЕЋЕПАНОВИЋ, проф. др П. ТРПИНАЦ

THE INFLUENCE OF C<sub>3</sub>- AND C<sub>17</sub>-SUBSTITUENTS  
 ON THE ISOMERISATION RATES OF STEROIDAL  
 5,6-DIBROMO-DERIVATIVES

by

VOJIN D. KRSMANOVIĆ, MIROSLAV J. GAŠIĆ  
 and MILUTIN STEFANOVIĆ\*

*Barton* and co-workers (1,2) have shown that the dibromide resulting from bromine addition to cholesterol has the 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -configuration (Ib). In a suitable solvent, such as chloroform, the diaxial-dibromide (I) can be isomerized to the thermodynamically more stable diequatorial-5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -isomer (II).

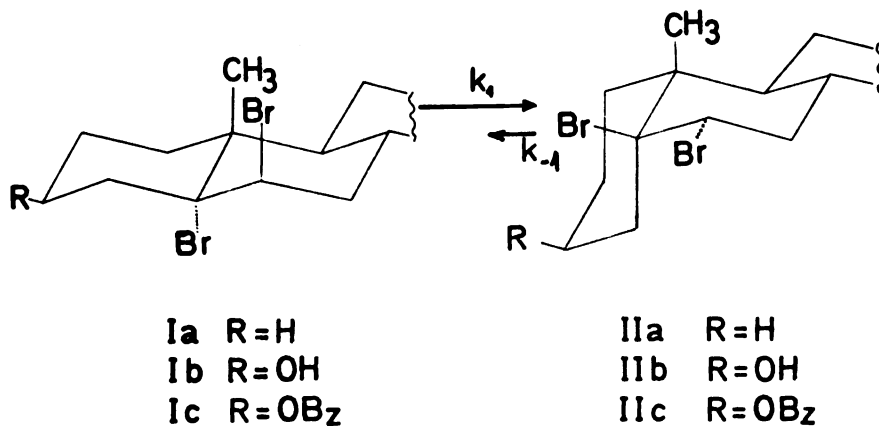


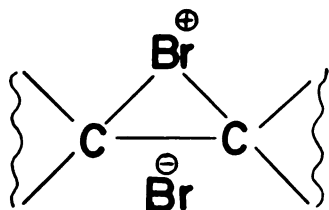
Figure 1.

*Grob* and *Winstein* (3), studying the isomerisation rates of 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromo-cholestane (Ia) in various solvents, have found that the observed differences in the isomerisation rates correlate with the change in the ionizing power of the solvents. They concluded that the isomerisation, in the best ionizing solvents, proceeds through the bromonium-bromide ion pair intermediate (III), while in the solvents of low ion-solvating power (i.e. *n*-heptane) the charge separation in the intermediate is negligible and both bromine atoms are essentially equivalent (IV).

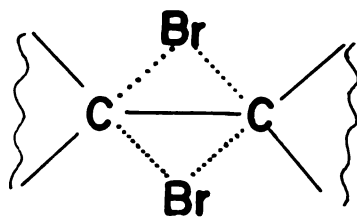
\* Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Studentski trg 16, P.O. Box 550, 11001 Beograd, Yugoslavia.



In the previous papers dealing with the isomerisation rates of steroidal 5,6-dibromides the effects of solvent (3), temperature (3), concentration (4) and acid catalysis (5) were studied, while those of substituents in various positions were disregarded. The only available data on the substituent effects are the rate constants for the isomerisation of 5,6-dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl benzoates (Ic and IIc) and 5,6-dibromo-cholestan-3 $\beta$ -ol (Ib and IIb), but they were estimated at different temperatures and in different



III



IV

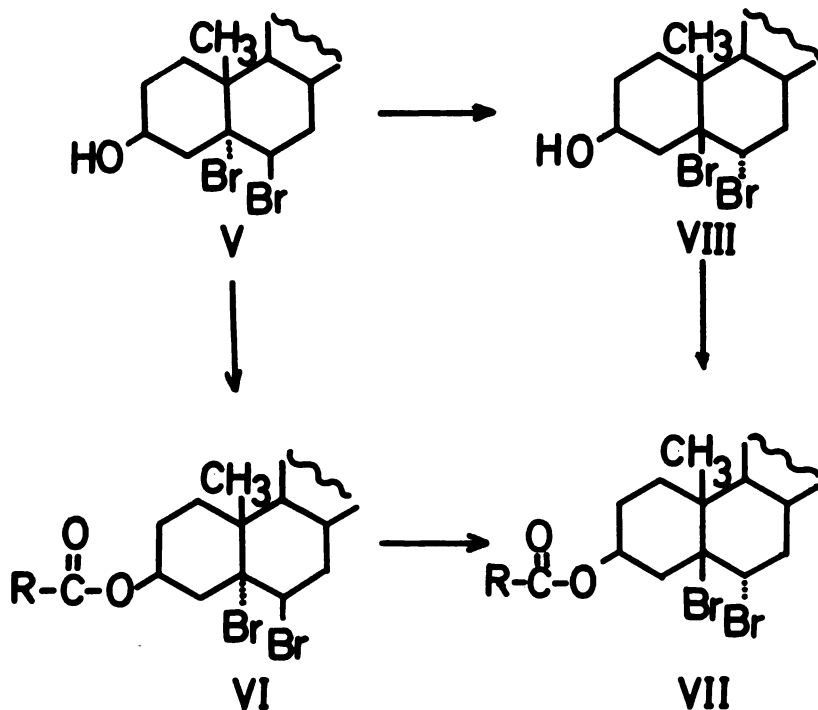
solvents, which makes a comparison difficult. Differences in the isomerisation rates of Ia, Ib and Ic were explained (3) exclusively in terms of steric effects. The 3 $\beta$ -substituent in the 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromide (I) opposes isomerisation since it is equatorial in the starting material and axial in the product (II). In this case the axial conformation is especially unfavorable since the 3 $\beta$ -substituent and the 5 $\beta$ -bromine atom are syn-axial in the 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -isomer (II).

Considering the proposed (3) nature of the transition states and intermediates (III and IV), it appeared to us *ab origine* that the isomerisation rates might be sensitive to the electronic effects of C<sub>3</sub>- and other substituents. To check this assumption it was necessary to synthesize a number of steroidal 5,6-dibromides having various substituents in the C<sub>3</sub>-position. The most suitable derivatives were the 5,6-dibromo-esters of steroidal 3 $\beta$ -alcohols. By changing the group attached to the carbonyl carbon atom of an ester it was possible to produce different electronic effects, which could stabilize or not the corresponding transition states and consequently affect the isomerisation rates.

The diaxial-5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromo-esters resulted from bromine addition to 5,6-unsaturated esters, which were obtained from the corresponding 5,6-unsaturated alcohols. In principle, diequatorial-5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-esters (VII) could be obtained by isomerisation of 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromo-esters (VI) or by esterification of the 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-alcohol (VIII). Practically, both pathways are possible, but, for several reasons, we prefer the pathway via the 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-alcohol (VIII). In the cholestane series, isomerisation of 5,6-dibromo-alcohols and their configurations were described earlier (1,6) and the equilibrium is more shifted toward the 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromide if a 5,6-dibromo-alcohol is employed instead of a 5,6-dibromo-ester.

The configurations of 5,6-dibromo-esters result from their syntheses and are confirmed by instrumental organic analysis. In the NMR spectra of diaxial-5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromo-cholesteryl-esters signals for C<sub>19</sub>- and C<sub>18</sub>-protons

are at 89 Hz and 44 Hz, respectively. In the spectra of diequatorial-5 $\beta$ , 6 $\alpha$ -isomers the corresponding signals appear at 74 Hz and 39 Hz. In all the cases studied deviations are smaller than 4 Hz. Introduction of two



bromine atoms at the 5 $\alpha$ - and 6 $\beta$ -position of the steroidal nucleus causes a downfield shift by  $38.5 \pm 1$  Hz and  $4 \pm 1$  Hz for C<sub>19</sub>- and C<sub>18</sub>-protons respectively. The transformation of the 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -configuration of the bromine atoms into the 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -configuration causes an upfield shift of the signals of the C<sub>19</sub>- and C<sub>18</sub>-protons by  $14 \pm 1.5$  Hz and  $4 \pm 1$  Hz, respectively. The shape and the position of signals for 3 $\alpha$ H, 6 $\alpha$ H and 6 $\beta$ H in NMR spectra are consistent with the configurations of the synthesized 5,6-dibromo-esters (Table I).

The configurations of the synthesized 5,6-dibromides are also confirmed by their IR spectra. All diaxial dibromides have two bands for C-Br bonds at  $565 \pm 10$  cm<sup>-1</sup> and  $610 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>, while diequatorial dibromides have these bands at  $720 \pm 10$  cm<sup>-1</sup> and  $750 \pm 10$  cm<sup>-1</sup>. These values are consistent with earlier findings reported in the literature (7).

The isomerisation of steroidal 5,6-dibromides in chloroform or benzene solution at 40.0° has been investigated polarimetrically. In all the cases studied there were no by-products (thin-layer chromatography). All the isomerisations are reversible and show first order kinetics. The polarimetric rate constant,  $k_1 + k_{-1}$ , can be calculated (3) from the equation:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2.303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$$

TABLE I  
 Signals for 3 $\alpha$ H, 6 $\alpha$ H and 6 $\beta$ H in the NMR spectra of steroidal 5,6-dibromides (All values are given in  $\delta$  units)

3 $\beta$ -substituent	17 $\beta$ -substituent	5 $\alpha,6\beta$ -DIBROMIDE		5 $\beta,6\alpha$ -DIBROMIDE	
		3 $\alpha$ H	6 $\alpha$ H	3 $\alpha$ H	6 $\beta$ H
H—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	—	4.90—4.72	—	5.10—4.60
HO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	4.72—4.15	4.93—4.77	4.30—4.10	5.10—4.58
HCOO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	5.85—5.25	4.89—4.74	5.45—5.15	5.15—4.60
CH <sub>3</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	5.77—5.17	4.89—4.73	5.30—5.10	5.12—4.61
ClCH <sub>2</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	5.80—5.20	4.88—4.73	5.35—5.10	5.05—4.50
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	5.85—5.25	4.96—4.78	5.25—5.05	5.10—4.60
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	5.77—5.17	4.87—4.73	5.30—5.10	5.10—4.56
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	5.77—5.17	4.97—4.81	5.55—5.32	5.10—4.50
m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	6.00—5.50	4.96—4.80	5.66—5.40	5.20—4.65
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	6.00—5.50	4.97—4.81	5.60—5.30	5.10—4.50
p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO—	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> —	5.88—5.28	4.90—4.70	5.60—5.25	5.15—4.50
HO—	= O	4.67—4.17	4.90—4.76	4.32—4.06	5.05—4.56
CH <sub>3</sub> COO—	= O	5.77—5.17	4.97—4.83	5.28—5.00	5.05—4.56
CH <sub>3</sub> COO—	CH <sub>3</sub> COO—	5.60—5.10	4.86—4.87	5.26—5.01	5.00—4.50

where ( $\alpha_0$ ) and ( $\alpha_\infty$ ) refer to the initial and final rotations, and ( $\alpha$ ) to the rotation at time ( $t$ ) during isomerisation. Since the specific rotations can be determined separately for each isomer, from the final rotation ( $\alpha_\infty$ ) the percent of each isomer in the equilibrium mixture can be calculated. The equilibrium constant ( $K$ ) represents the ratio of the concentrations of each isomer at equilibrium and, at the same time, the ratio of the specific rate constants (3).

$$K = \frac{\text{percent of } 5\beta,6\alpha\text{-dibromide}}{\text{percent of } 5\alpha,6\beta\text{-dibromide}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

The rate constants for the isomerisation of diaxial ( $k_1$ ) and diequatorial dibromides ( $k_{-1}$ ) can be calculated from these equations. The isomerisation rate constants for several 5,6-dibromo-cholestanes having various substituents at the C<sub>3</sub>-position are given in Table II. All the rate constants are given relative to that for the isomerisation of 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl chloroacetate, which is taken to be equal to 1.00. (In fact it is  $5.7 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ ). It is evident (Table II) that both isomerisation rate constants,  $k_1$  and  $k_{-1}$ , are lowered by the introduction of electron-withdrawing groups at the C<sub>3</sub>-position. The differences in the isomerisation rates cannot be attributed to specific solvation effects of chloroform, since the isomerisation in benzene solution gave similar results, although all the rate constants in this solvent were approximately five times smaller (see Table III; the rate constants are given in the same relative units as in Table II). *Grob* and *Winstein* found (3) that the isomerisation rate of 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromo-cholestane is sixteen times smaller in benzene than in chloroform solution. These data show that, besides the solvent effects, some other effects also occur, and are presumably due to the C<sub>3</sub>-substituent. Our data (Table II) confirm the con-

TABLE II

Relative rate constants for the isomerisation of 5,6-dibromo-cholestanes in chloroform solution at 40.0°

3 $\beta$ -substituent	$k_1$	$k_{-1}$
CICH <sub>2</sub> COO—	4.91	1.00
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO—	5.51	1.19
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO—	5.51	1.44
HCOO—	9.03	2.54
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO—	10.17	2.95
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO—	12.46	3.50
CH <sub>3</sub> COO—	13.40	3.54
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO—	13.51	3.57
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COO—	14.74	3.68
HO—	27.60	4.56

clusion of *Grob* and *Winstein* (3), that the introduction of a substituent at the C<sub>3</sub>-position decreases the isomerisation rates as a result of increased steric compression in the diequatorial-5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -isomer. However, it is evident (Table II), that some substituents of the same "size" (e.g. *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO-

and  $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO-}$ ) produce different effects on the isomerisation rates. These differences cannot be explained in terms of steric effects, but are readily accounted for by the electronic effects of the  $\text{C}_3$ -substituent. This

TABLE III  
Relative rate constants for the isomerisation of 5,6-dibromo-cholestanes in benzene solution at  $40.0^\circ$

$3\beta$ -substituent	$k_1$	$k_{-1}$
$\text{ClCH}_2\text{COO-}$	0.98	0.23
$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO-}$	1.10	0.26
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO-}$	2.05	0.58
$\text{CH}_3\text{COO-}$	2.26	0.61

view is strongly supported by the fact that the isomerisation rates of substituted 5,6-dibromo-cholestanyl- $3\beta$ -yl benzoates (Table II) satisfy the Hammett equation (8), i.e. there is a linear relationship (Fig. 2) between the logarithms of the isomerisation rate constants ( $k_1$  and  $k_{-1}$ ) and the substituent constant ( $\sigma$ ).

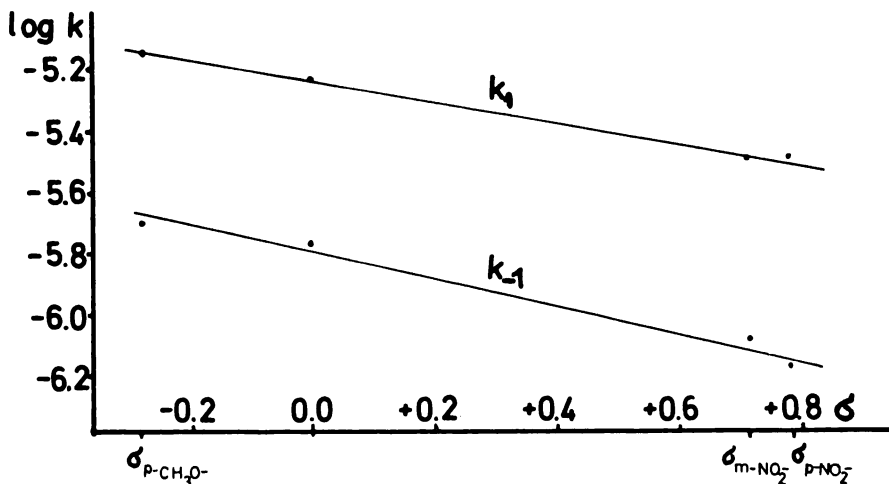


Figure 2.

From the slopes of the straight lines (Fig. 2) the values of Hammett's  $\rho$ -constants for the isomerisation reactions can be calculated to be  $-0.35$  and  $-0.51$  for  $k_1$  and  $k_{-1}$ , respectively. The negative signs of the  $\rho$ -constants indicate a cationic character of the transition states. The small values of the  $\rho$ -constants suggest that the charge separation in the transition states is not so large, and they are more consistent with the bromonium-bromide ion pair than with a free bromonium or carbonium ion. The reaction which

is to some extent similar to the isomerisation of steroidal 5,6-dibromides is the rearrangement of diaxial-2-halo-3-acyloxy-cholestanes to their diequatorial isomers (9). For this reaction a  $\rho$ -constant of  $-1$  is determined (10). The more negative value of the  $\rho$ -constant in this case is understandable, since the ester function is associated with the reaction centre, while in the isomerisation of 5,6-dibromides the ester function is separated by two carbon atoms.

Once we established that the transition states for isomerisation of steroidal 5,6-dibromides are of cationic character it is easy to understand why electron-withdrawing groups at the C<sub>3</sub>-position will decrease the isomerisation rates, whereas electron-releasing groups will increase them (compare the isomerisation rates in Table II for some C<sub>3</sub>-substituents: ClCH<sub>2</sub>COO- with CH<sub>3</sub>COO-, CH<sub>3</sub>COO- with C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>COO-, *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO- with C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO- and with *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO-). In the same way one can explain the decrease in the isomerisation rates when the C<sub>3</sub>-substituent is changed from propionyloxy-, acetoxy and formoxy- to chloroacetoxy-. The isomerisation rates for dibromides having the last four substituents satisfy the Taft equation (11), and that again supports our statement that the electronic effects of the C<sub>3</sub>-substituents are of importance. Isomerisation of both, diequatorial and diaxial, dibromides is affected by electronic effects transmitted through C-C bonds. Somewhat more negative  $\rho$ -constants for the isomerisation of diequatorial dibromides suggest that some additional pathways for transmission are operating. These are presumably interactions between the ester's oxygen and 5 $\beta$ -bromine across space (they are syn-axial) and repulsions between C<sub>3</sub>-O and C<sub>5</sub>-Br dipoles (Fig. 1).

Investigations of *Barton* (1), *Grob* (3) and our own, lead to the conclusion that C<sub>3</sub>-substituents affect the isomerisation rates of steroidal 5,6-dibromides by steric and electronic effects. It was interesting to study how substituents at other positions of the steroidal nucleus can affect the same reaction. Positions in which only one of the mentioned effects can occur are especially interesting. Substituents at the C<sub>17</sub>-position are of such a type, since they are far enough to make steric effects negligible. On the other hand, the electronic effects of substituents at the C<sub>17</sub>-position are not negligible, since they were found (12, 13) to affect the rate of bromine addition at the 5,6-double bond\*. As was to be expected, we found that the isomerisation rates follow the order of inductive effects (I) of the C<sub>17</sub>-substituents, when C<sub>3</sub>-substituents are the same (Table IV).

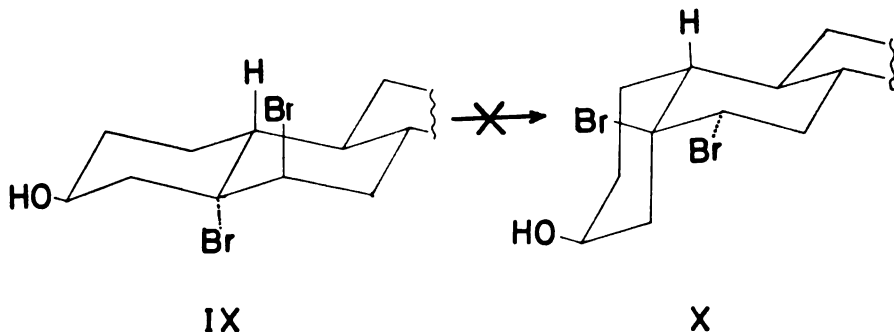
TABLE IV  
Rate constants for the isomerisation of steroidal 5,6-dibromides  
in chloroform solution at 40.0°.

3 $\beta$ -substituent	17 $\beta$ -substituent	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub> (sec <sup>-1</sup> )
HO—	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> —	1.6
CH <sub>3</sub> COO—	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> —	0.7
HO—	= O	0.7
CH <sub>3</sub> COO—	= O	0.2
CH <sub>3</sub> COO—	CH <sub>3</sub> COO—	0.3

\* It is interesting to note that the yield of 17-keto-steroid in the oxidative degradation of 5,6-dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl acetate was higher by a factor of 2 when the diequatorial dibromide was employed (6).

Since the isomeration rates decrease with decreasing +I effect of  $C_{17}$ -substituents, this is another proof that the transition states for isomerisation of steroidal 5,6-dibromides have cationic character. Our investigations permit us to interpret so far unexplained results of *Barton* and *Head* (20). They found that the relative rate constants for the isomerisation of  $5\alpha,6\beta$ -dibromo-cholestane,  $5\alpha,6\beta$ -dibromo-stigmastane and  $5\alpha,6\beta,22\Xi,23\Xi$ -tetrabromo-stigmastane are 4.19, 4.39 and 3.0, respectively. Such differences can be explained in terms of inductive effects of the  $C_{17}$ -substituents. Introduction of an ethyl group (+I effect) at the  $C_{24}$ -position of cholesterol results in an increase of the isomerisation rate from 4.19 (for  $5\alpha,6\beta$ -dibromo-cholestane) to 4.39 (for  $5\alpha,6\beta$ -dibromo-stigmastane), while subsequent introduction of two bromine atoms (-I effect, presumably stronger than the former +I effect of an ethyl group) at  $C_{22}$ - and  $C_{23}$ -positions decreases the isomerisation rate from 4.39 to 3.0.

In previous papers (1,3) it was often pointed out that the repulsive interactions between the  $6\beta$ -bromine and the  $C_{19}$ -methyl group (Fig. 1) make diaxial dibromides unstable,\* and therefore they are the driving force for the isomerisation. So far there is no chemical proof of such a statement. We have now synthesized 19-nor-5-cholesten-3 $\beta$ -ol according to the known procedure (14) and the corresponding  $5\alpha,6\beta$ -dibromide (IX). When heated at 40.0° for 230 hours, solutions of  $5\alpha,6\beta$ -dibromo-19-nor-cholestane-3 $\beta$ -ol (IX) did not change their optical rotation nor any new product (such as X) was observed by thin-layer chromatography. These experiments confirm the assumption of *Barton* (1) and *Grob* (3) that the presence of the  $C_{19}$ -methyl group is necessary for the isomerisation of diaxial 5,6-dibromides to their



diequatorial isomers. Another support comes from the analysis of NMR-spectra. In all the NMR spectra of diaxial- $5\alpha,6\beta$ -dibromides signals for  $6\alpha$ -hydrogen appear as quartets, with coupling constants  $J_{6\alpha H,7\alpha H}=4\text{ Hz}$  and  $J_{6\alpha H,7\beta H}=1.5\text{ Hz}$  (X portion of an ABX system) that correspond (15)

\* For a detailed consideration of the thermodynamic stabilities of diaxial and diequatorial 5,6-dibromides see ref. 3, p. 789—790.

to dihedral angles of  $52^\circ$  and  $68^\circ$  (Fig. 3). Assuming that the dihedral angle between the  $6\beta$ -bromine and  $6\alpha$ -hydrogen is  $120^\circ$ , it is possible to calculate that the C<sub>6</sub>-Br bond is bent by an amount of  $8^\circ$  ( $\ominus + 52^\circ + 120^\circ = 180^\circ$ ;  $\ominus = 8^\circ$ ). Such a bending indicates the presence of steric compression in the diaxial dibromide (Fig. 1). In the NMR spectrum of  $5\alpha,6\beta$ -dibromo-19-nor-cholestan-3 $\beta$ -ol (IX) the signal for  $6\alpha$ -hydrogen is not a quartet, and therefore the C<sub>6</sub>-Br bond is not bent in this compound.

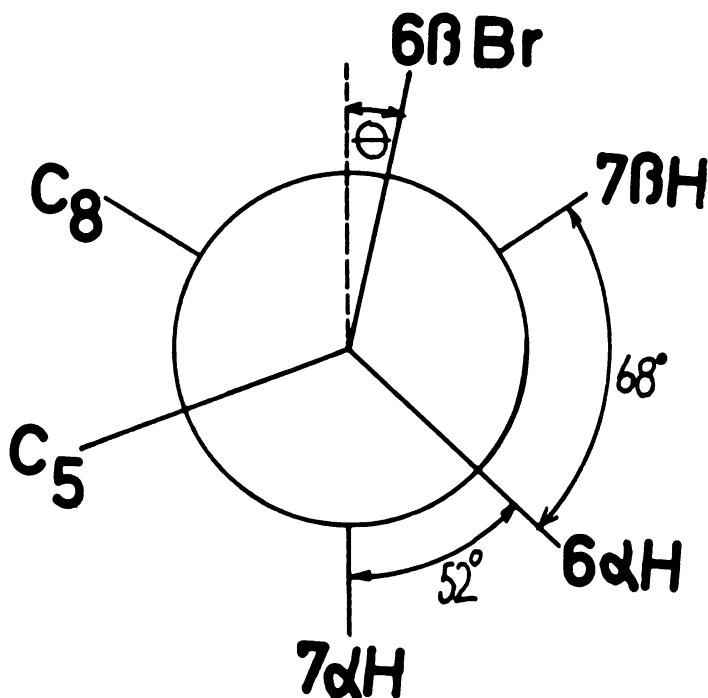


Figure 3.

**Acknowledgement.** — The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support, to Dr. R. Tasovac for micro-analyses and to Dr. D. Jeremić for NMR and IR spectra.

#### EXPERIMENTAL

The melting points are not corrected. All the 5,6-dibromides were recrystallized several times at or below room temperature, dried in vacuo and stored in the dark. Unless otherwise specified, optical rotations (rounded off to the nearest degree) were determined for the sodium D line in chloroform solution (3). The measurements were made at room temperature which varied from  $19$  to  $26^\circ$ . Concentrations ( $c$ ) are expressed in  $g.$  per  $100\text{ ml}$  of solution. IR spectra were recorded (in KBr pellets) on a Perkin-Elmer spectrophotometer, Model 337. NMR spectra were recorded on a Varian A-60-A spectrometer in  $\text{CDCl}_3$  solutions using tetramethylsilane as internal standard. Chemical shifts are expressed in terms of  $\delta$  ( $ppm$ ) values. Thin-layer chromatography was performed on silica-gel H (Stahl).



For kinetic measurements especially purified chloroform (3) or p.a. benzene dried over sodium were employed. A 0.041 *M* solution of a 5,6-dibromide was distributed into glass vials. The hermetically sealed vials were then heated in a thermostat at 40.0°. The temperature was constant to within 0.05°. The course of the isomerisation was followed from time to time by determination of optical rotation. Isomerisation was followed to 60–70% completion and the content of each vial was checked for purity by thin-layer chromatography. The rate constants were calculated as described by *Grob and Winstein* (3) and the deviations of mean values were smaller than 10% in all the cases studied.

**3 $\beta$ -Hydroxy-5-androsten-17-one.** To a solution of 10 g 17-oxo-5-androsten-3 $\beta$ -yl acetate (DAA) in 500 ml methanol a solution of 40 ml 50% aqueous KOH was added and the mixture left at room temperature for two hours. The solution was diluted with water, filtered and the solid dissolved in chloroform. The chloroform solution was washed with dilute HCl and water. After drying over anhydrous MgSO<sub>4</sub> the solvent was removed in vacuo and the residue was crystallized from methanol. 3 $\beta$ -Hydroxy-5-androsten-17-one was obtained in 89% yield. M.p. 153° and  $[\alpha]_D^{25} = -5^\circ$  ( $c = 6.71$ ) are consistent with data reported in the literature (16).

**5-Androstene-3 $\beta$ ,17-diol diacetate.** To a stirred solution of 6 g 17-oxo-androsten-3 $\beta$ -yl acetate (DAA) in methanol (150 ml), NaBH<sub>4</sub> (0.39 g) was added in small portions during 30 minutes. After stirring for one hour the reaction mixture was neutralized with glacial acetic acid and the 5-androstene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol 3-monoacetate precipitated with water. The crude product was dissolved in 20 ml of dry pyridine and 10 ml of acetic anhydride were added. After standing overnight the reaction mixture was diluted with chloroform and washed successively with dilute HCl, saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> and water. After drying over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, chloroform was removed in vacuo and the residue crystallized from methanol. 5-Androstene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate obtained in 71% yield had m.p. 160° and  $[\alpha]_D^{25} = -54^\circ$  ( $c = 0.52$ ), which are consistent with data reported in the literature (17).

**5-Cholesten-3 $\beta$ -yl *m*-nitrobenzoate and 5-cholesten-3 $\beta$ -yl *p*-nitrobenzoate** were prepared according to *Sandquist and Gorton* (18).

**5-Cholesten-3 $\beta$ -yl *p*-methoxybenzoate.** Cholesterol (7.8 g), pyridine (7.3 ml) and *p*-methoxybenzoyl chloride (8.0 g) were dissolved in chloroform (70 ml) and heated to reflux for two hours. After cooling, the reaction mixture was washed successively with dilute HCl, saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> and water. Drying over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, removal of solvent in vacuo and crystallization from chloroform-acetone yielded 5-cholesten-3 $\beta$ -yl *p*-methoxybenzoate in 86% yield. M.p. 174°,  $[\alpha]_D^{25} = -6^\circ$  ( $c = 2.04$ ). IR:  $\nu_{\max} 1700 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1268  $\text{cm}^{-1}$ , and 1098  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C).

**5-Cholestene-3 $\beta$ -yl cyclohexylcarbonate.** This compound was prepared from cholesterol and the corresponding acid chloride (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>COCl) in the same way as described for the preparation of 5-cholesten-3 $\beta$ -yl *p*-methoxybenzoate. After crystallization from ethyl acetate-methanol the m.p. was 168°,  $[\alpha]_D^{25} = -31^\circ$  ( $c = 2.16$ ). IR:  $\nu_{\max} 1738 \text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1246  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C).

**19-Nor-5-cholesten-3 $\beta$ -ol.** Oppenauer oxidation (19) of cholesterol yielded 4-cholesten-3-one which was dehydrogenated (20) with DDQ to 1,4-cholestadien-3-one. Reductive aromatisation (21) of 1,4-cholestadien-3-one yielded 1,3,5 (10)-cholestatriene-3-ol which was converted to 19-nor-5-cholesten-3 $\beta$ -ol in a five-step procedure (14). 19-Nor-5-cholesten-3 $\beta$ -ol has m.p. 110°,  $[\alpha]_D^{25} = -16^\circ$  ( $c = 0.91$ ).

**General procedure for the preparation of steroidal 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromides.** 10 millimoles of 5,6-unsaturated compound were dissolved in chloroform (70 ml) and cooled to 0°. 10.5 millimoles of bromine dissolved in chloroform (20 ml) were added with stirring during 30 minutes. During the next 30 minutes the reaction mixture was stirred at room temperature. Removal of solvent in vacuo below 30° gave, after recrystallisation, the 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromide in 80–90% yield.

**5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Dibromo-3 $\beta$ -hydroxy-androstan-17-one** was recrystallized from ethyl acetate-petroleum ether. M.p. 137°,  $[\alpha]_D^{25} = -14^\circ$  ( $c = 1.84$ ).

Calculated for C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (448.3): C, 50.90 H, 6.29

Found: C, 50.85 H, 6.35

**5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Dibromo-androstane-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate** was recrystallized from methanol. M.p. 139°,  $[\alpha]_D^{25} = -71^\circ$  ( $c = 2.04$ ).

Calculated for C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (534.3): C, 51.70 H, 6.41

Found: C, 52.03 H, 6.43

*5α,6β-Dibromo-cholestan-3β-yl acetate* was recrystallized from ethyl acetate-methanol. M.p. 114°,  $[\alpha]_D -44^\circ$  ( $c=2.41$ ). *Maas and Heus* (6) reported m.p. 110–112°,  $[\alpha]_D -42.3^\circ$ .

Calculated for C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (588.9): C, 59.18 H, 8.22  
Found: C, 59.07 H, 8.30

*5α,6β-Dibromo-cholestan-3β-yl cyclohexylcarbonate* was recrystallized from ethyl acetate-methanol. M.p. 109°,  $[\alpha]_D -46^\circ$  ( $c=2.69$ ).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (656.6): C, 62.20 H, 8.60  
Found: C, 61.92 H, 8.47

*5α,6β-Dibromo-cholestan-3β-yl benzoate* was recrystallized from chloroform-methanol. M.p. 140°,  $[\alpha]_D -38^\circ$  ( $c=2.61$ ). *Barton and Miller* (1) reported m.p. 135–136°,  $[\alpha]_D -33^\circ$  ( $c=2.03$ ).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (650.6): C, 62.27 H, 7.75  
Found: C, 62.16 H, 7.58

*5α,6β-Dibromo-cholestan-3β-yl m-nitrobenzoate* was recrystallized from ethyl acetate-acetone. M.p. 163°,  $[\alpha]_D -27^\circ$  ( $c=2.66$ ).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub> (695.6): C, 58.71 H, 7.10  
Found: C, 58.89 H, 7.31

*5α,6β-Dibromo-cholestan-3β-yl p-nitrobenzoate* was recrystallized from ethyl acetate-acetone. M.p. 178°,  $[\alpha]_D -29^\circ$  ( $c=2.66$ ).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub> (695.6): C, 58.71 H, 7.10  
Found: C, 58.90 H, 7.31

*5α,6β-Dibromo-cholestan-3β-yl p-methoxybenzoate* was recrystallized from acetone. M.p. 132°,  $[\alpha]_D -34^\circ$  ( $c=2.79$ ).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (680.6): C, 61.76 H, 7.70  
Found: C, 61.71 H, 7.70

*5α,6β-Dibromo-19-nor-cholestan-3β-ol* was recrystallized from acetone. M.p. 78°,  $[\alpha]_D -21^\circ$  ( $c=2.00$ ).

*5α,6β-Dibromo-17-oxo-androstan-3β-yl acetate* was prepared according to *Levy and Jacobsen* (22).

*5α,6β-Dibromo-cholestan* and *5α,6β-dibromo-cholestan-3β-ol* were prepared according to *Grob and Winstein* (3).

*5α,6β-Dibromo-cholestan-3β-yl formate*, *5α,6β-dibromo-cholestan-3β-yl-propionate* and *5α,6β-dibromo-cholestan-3β-yl chloroacetate* were prepared according to *Maas and co-workers* (23).

*5β,6α-Dibromo-cholestan* and *5β,6α-dibromo-cholestan-3β-yl benzoate* were prepared according to *Barton and Miller* (1).

*5β,6α-Dibromo-cholestan-3β-ol* and *5β,6α-dibromo-cholestan-3β-yl acetate* were prepared according to *Maas and Heus* (6).

*5β,6α-Dibromo-cholestan-3β-yl chloroacetate* was prepared according to *Maas and co-workers* (23).

*5β,6α-Dibromo-cholestan-3β-yl formate*. 2 g of *5β,6α-dibromo-cholestan-3β-ol*, 36 ml of benzene and 6 ml of formic acid were heated to reflux for two hours. The benzene layer was separated, washed successively with saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> and water, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent distilled off in vacuo below 35°. The residue was recrystallized from ethyl acetate-methanol. *5β,6α-Dibromo-cholestan-3β-yl formate* was obtained in 45% yield. M.p. 129°,  $[\alpha]_D -35^\circ$  ( $c=2.36$ ).

Calculated for C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (574.5): C, 58.54 H, 8.07  
Found: C, 58.39 H, 8.00

*5β,6α-Dibromo-3β-hydroxy-androstan-17-one*. 10 g of *5α,6β-dibromo-3β-hydroxy-androstan-17-one* were dissolved in 100 ml of pure, dry chloroform (3) and the solution heated to reflux. When the ratio of *5α,6β-* to *5β,6α-* isomer became 3:7 (thin-layer chromatography with ethyl acetate-benzene 2:3), the solvent was distilled off in vacuo and

the residue recrystallized from ethyl acetate-petroleum ether. 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-3 $\beta$ -hydroxy-androstan-17-one was obtained in 44% yield. M.p. 169°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—120° (*c*=0.90).

Calculated for C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (448.3): C, 50.90 H, 6.29

Found: C, 50.81 H, 6.44

5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-17-oxo-androstan-3 $\beta$ -yl acetate obtained from 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-3 $\beta$ -hydroxy-androstan-17-one by acetylation according to Ziegler and Shabica (24) gave after recrystallization from ethyl acetate-petroleum ether the corresponding acetate in 56% yield. M.p. 170°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—88° (*c*=1.00).

Calculated for C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (490.3): C, 51.45 H, 6.17

Found: C, 51.39 H, 5.79

5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-androstane-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate. 0.5 g of 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromo-androstane-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate was dissolved in 15 ml of pure, dry chloroform (3) and heated at 40°. When the ratio of 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ - to 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -isomer became 3:7 (thin-layer chromatography with benzene-ethyl acetate 9:1), the solvent was distilled off in vacuo and the residue recrystallized several times from acetone. The 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate obtained in 40% yield had m.p. 165°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—38° (*c*=2.10).

*General procedure for the preparation of steroidal 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-esters.* 10 millimoles of 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-cholestan-3 $\beta$ -ol, 7 ml of pyridine and 20 millimoles of the corresponding acyl chloride were dissolved in 60 ml of ethanol-free chloroform (3) and stirred at 0°. The course of the esterification was followed by thin-layer chromatography in benzene. After completion, the reaction mixture was washed with dilute HCl, saturated aqueous NaHCO<sub>3</sub> and water. Drying over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, removal of solvent in vacuo below 30° and crystallization gave the 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-ester in 80–90% yield.

5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl propionate was recrystallized from ethyl acetate-methanol. M.p. 81°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—33° (*c*=2.24).

Calculated for C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (602.6): C, 59.80 H, 8.37

Found: C, 59.98 H, 8.68

5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl cyclohexylcarbonate was recrystallized from acetone. M.p. 175°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—42° (*c*=1.00).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (656.6): C, 62.20 H, 8.60

Found: C, 62.47 H, 8.59

5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl *m*-nitrobenzoate was crystallized from chloroform-methanol. M.p. 186°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—91° (*c*=0.98).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub> (695.6): C, 58.71 H, 7.10

Found: C, 58.54 H, 7.12

5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl *p*-nitrobenzoate was recrystallized from chloroform-methanol. M.p. 190°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—85° (*c*=1.20).

Calculated for C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub> (695.6): C, 58.71 H, 7.10

Found: C, 58.66 H, 7.06

5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -Dibromo-cholestan-3 $\beta$ -yl *p*-methoxybenzoate was recrystallized from acetone. M.p. 149°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—91° (*c*=0.85).

Calculated for C<sub>35</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>Br (680.6): C, 61.76 H, 7.70

Found: C, 61.47 H, 7.70.

## SUMMARY

The isomerisation reaction of diaxial-5 $\alpha$ ,6 $\beta$ - and diequatorial-5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -dibromo-steroids, with various  $\beta$ -substituents at the C<sub>3</sub> and C<sub>17</sub> positions, was studied polarimetrically. The kinetics, in chloroform or benzene solution at 40.0°, is well formulated by a reversible first order reaction.

Introduction of electron-withdrawing groups at either the C<sub>3</sub> or C<sub>17</sub> position decreases the rates of isomerisation. The observed differences in the isomerisation rates indicate that, besides the well known steric effects of  $\beta$ -substituents, electronic effects also occur.

The presence of the angular C<sub>19</sub>-methyl group is crucial for the isomerisation of steroidal 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromides, since 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -dibromo-19-nor-cholestan-3 $\beta$ -ol shows no tendency to isomerise in chloroform or benzene solution.

Department of Chemistry,  
Faculty of Sciences,  
Beograd, Yugoslavia,  
and Institute for Chemistry,  
Technology and Metallurgy,  
Beograd, Yugoslavia

Received November 6, 1972

### ИЗВОД

## УТИЦАЈ C<sub>3</sub>- И C<sub>17</sub>-СУПСТИТУЕНАТА НА БРЗИНЕ ИЗОМЕРИЗАЦИЈЕ СТЕРОИДНИХ 5,6-ДИБРОМО-ДЕРИВАТА

од

ВОЈИНА Д. КРСМАНОВИЋА, МИРОСЛАВА Ј. ГАШИЋА и МИЛУТИНА М.  
СТЕФАНОВИЋА

Изомеризација диаксијалних 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ - и диекваторијалних 5 $\beta$ ,6 $\alpha$ -дибромостероида, различито супституисаних у  $\beta$ -положају на C<sub>3</sub> и C<sub>17</sub>, проучавана је полариметријски. Изомеризација, у хлороформском или бензолском раствору на 40,0°C, може се добро формулисати као реверсна реакција, која показује кинетику првога реда.

Увођење супституената који привлаче електроне у C<sub>3</sub> или C<sub>17</sub> положај смањује брзину изомеризације. Примећене разлике у брзинама изомеризације показују да, поред познатих стерних ефеката 3 $\beta$ -супституената, постоје и електронски ефекти.

Присуство ангуларне C<sub>19</sub>-метил групе је неопходно за изомеризацију стероидних 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -дибромида, пошто се 5 $\alpha$ ,6 $\beta$ -дибромостероид-19-нор-холестан-3 $\beta$ -ол не изомеризује ни у хлороформском ни у бензолском раствору.

Хемијски институт  
Природно-математичког факултета, Београд  
и Институт за хемију, технологију  
и металургију, Београд, Југославија

Примљено 6 Новембра 1972

### REFERENCES

1. Barton, D. H. R. and Miller, E., J. A. Chem. Soc, **72**, 1066, 1950.
2. Barton, D. H. R., Miller, E. and Young, H. T., J. Chem. Soc., 2598—2601, 1951.
3. Grob, C. A. and Winstein, S., Helv. Chim. Acta, **35**, 782—802, 1952.
4. Barton, D. H. R. and Head, A. J., J. Chem. Soc., 932—937, 1956.
5. Kwart, H. and Weisfeld, L. B., J. Am. Chem. Soc., **78**, 635—639, 1956.
6. Maas, S. P. J. and Heus, J. G., Rec. Trav. Chim., **77**, 531—537, 1958.

7. Barton, D. H. R., Page, J. E. and Shoppee, C. W., J. Chem. Soc., 331—336, 1956.
8. Jaffé, H. H., Chem. Rev. **53**, 191—261, 1953.
9. Barton, D. H. R. and King, J. F., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4398—4402, 1958.
10. Kirk, D. N. and Hartshorn, M. P., Steroid Reaction Mechanism, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968, pp. 373—374.
11. Gould, E. S., Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt, Rinehart and Winston Inc., London, 1969, pp. 227—230.
12. Schwarc, V. and Hetmánek, S., Tetrahedron Letters, 809—811, 1962.
13. Peterson, P. E., Tetrahedron Letters, 181—184, 1963.
14. Velluz, L., Goffinet, B., Warnant, J. and Amiard, G. Bull. Soc. Chim. France, 1289—1291, 1957.
15. Bhacca, N. S. and Williams, D. H., Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. Illustrations from the Steroid Field, Holden-Day Inc., San Francisco, 1966, pp. 49—51.
16. Rosenkranz, G., Mancera, O., Sondheimer, E., and Djerassi, C., J. Org. Chem., **21**, 520—522, 1956.
17. Wieland, P. und Miescher, K., Helv. Chim. Acta, **32**, 1768—1776, 1949.
18. Sandquist, H. und Gorton, J., Ber., **63**, 1759—1760, 1930.
19. Organic Syntheses, Coll. Vo. III, John Willey and Sons Inc., New-York, 1955, pp. 207—209.
20. Dodson, R. M., Kraychy, S., Nicholson, R. T. and Mizuba, S., J. Org. Chem., **27**, 3159—3164, 1962.
21. Dryden, H. L., Weber, G. M. and Wieczorek, J. J., J. Am. Chem. Soc., **86**, 742—743, 1964.
22. Levy, H. and Jacobsen, R. P., J. Biol. Chem., **171**, 71—79, 1947.
23. Maas, S. P. J., Van Dam, M. J. D., Heus, J. G. and Mulder, D., Bull. Soc. Chim. Belges, **72**, 239—254, 1963.
24. Ziegler, J. B. and Shabica, A. C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4891—4894, 1952.

## НУКЛЕОХИСТОНИ ТИМУСА У СТАРЕЊУ И ИНВОЛУЦИЈИ

ОД

ЈЕЛЕНЕ Ј. БОЈАНОВИЋ, МИЛАНКЕ О. ЧОРБИЋ, НАДЕ М. ЂОРЂЕВИЋ  
И В. С. ПАНТИЋ

Природа нуклеохистона многоструко је испитивана с обзиром да су ови комплекси основна грађа хромозома. И поред теоријски оправдано и веома прецизно постављених модела, за објашњење њихове структуре још увек нису дата дефинитивна решења, као ни задовољавајући одговор о значењу њиховог састава и структуре за биолошку активност ћелије. С друге стране, знања о стању и променама ових комплекса и њихових компоненти у процесима везаним за старење и инволуцију органа упадљиво су дефицијентна.

Ово саопштење се односи на испитивања односа ДНК и хистона у нуклеохистонима тимуса пацова у раном постнаталном периоду, код младих одраслих с активним тимусом и одраслих код којих је тимус већ видно инволуирао. Испитивања су предузета с циљем да се узимајући у обзир особине и функције ДНК и хистона, сагледа значење ових комплекса за процесе везане за старење и инволуцију.

### МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ

За испитивања су употребљени пацови соја Wistar, мужјаци, стари 10, 20, 45 и 75 дана. Тимуси су узимани у старској наркози, изапрани у леденом физиолошком раствору, брзо сушени између филтар хартије и мерени. Хомогенизација ткива (пулови тежине 1 до 2 грама) и изоловање нуклеуса вршено је по методи Allfrey-а и сар. (1). Нуклеохистони су изоловани из хомогената нуклеуса према Allfrey-у и сар. (2). Хистони из нуклеохистона су екстраховани према Hnilica-у и сар. (3). Одређивања укупних беланчевина и хистона нуклеохистона вршена су по методи Lowry-а и сар. (4). ДНК хомогената нуклеуса, као и по депротеинизацији нуклеохистона добијених ДНК, одређиване су по методи Cериotti-а (5), укључујући делипидацију и уклањање киселих компоненти према Ogur-у и сар. (6). Све операције извођене су на ниским температурама.

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитивањем садржаја хистона и њиховог односа према укупним беланчевинама нуклеуса тимуса, нађене су знатне разлике у посматраним старосним групама. У раном постнаталном периоду, код пацова старих само 10 дана добијене су високе вредности за хистонски део комплекса,

ТАБЕЛА I TABLE I

A	ХИСТОНИ HISTONS						B	ДНК DNA		
	10	20	45	75	10	20		45	75	
Старост у данима Age in days										
No	4	3	3	3	5	3	4	3		
M	6.55	3.39	8.16	10.01	46.3	75.2	28.5	40.7		
a		-48.2	+24.6	+52.8		+62.4	-38.4	-12.1		
b			+140.7	+195.3			-62.1	-45.9		
c				+22.7				+42.8		

A. Садржај хистона изолованих нуклеохистона изражен као % од укупних белачевина нуклеуса тимуса. — B. Садржај ДНК изолованих нуклеохистона изражен као % од укупних ДНК нуклеуса. No — број испитиваних пулова; M — средње вредности; % смањења или повећања у односу на вредности: a. 10 дана; b. 20 дана; c. 45 дана

A. Histons content of isolated nucleohistons expressed as % of total thymus nuclei proteins. B. The DNA content of isolated nucleohistons expressed as % of total nuclei DNA. No — number of pools investigated; M — mean values; % of decrease or increase referring to: a. 10-days-old rats; b. 20-days-old rats; c. 45-days-old rats.

изражено у односу на укупне беланчевине нуклеуса (таблица 1, А). Међутим, већ код пацова старих 20 дана садржај хистона се јако редукује, тако да достиже најнижи ниво у посматраним старосним групама. Насупрот овоме, код одраслих младих (старост 45 дана), а нарочито одраслих код којих је тимус већ у инволуцији (старост 75 дана), садржај хистона је висок. Нашим претходним испитивањима садржаја хистона тимуса пацова различите старости, добијених секвенцијалном екстракцијом нуклеуса, нађена је аналога слика промена укупних хистона код младих и одраслих, али слабије изражена (7). Клименко (8) је нашао да се са старошћу јетра пацова богати хистонима и то нарочито фракцијом богатијом аргинином. Треба напоменути да Рухtilä и сар. (9) нису нашли значајније разлике у садржају беланчевина и нуклеопротеина тимуса телета и краве, изузев у фракцији богатој аргинином и то у смислу смањивања њеног садржаја код старије животиње.

Одређивањем депротеинисаних ДНК изолованих нуклеохистона добијени су подаци и о знатним променама њиховог садржаја у овим комплексима у посматраним старосним групама (таблица 1, В). Њихов релативно висок ниво нађен код пацова старих 10 дана (изражено у односу на укупне ДНК нуклеуса) расте нагло после овог времена, тако да двадесетог дана постнаталног живота достиже највише вредности у посматраним животним добима. Међутим, код одраслих младих пацова за ДНК компоненту нуклеохистона нађен је низак садржај. Код пацова са тимусом у инволуцији ниво ДНК у овим комплексима знатно порасте, али је низак у односу на садржај нађен код пацова старих само 20 дана.

ТАБЕЛА II TABLE 2

ХИСТОНИ/ДНК HISTONS/DNA				
Старост у данима Age in days	10	20	45	75
No	3	3	3	3
M	0.46	0.19	1.28	1.35
a		-58.7	+178.3	+193.3
b			+573.7	+610.5
c				+5.5

Састав изолованих нуклеохистона изражен као  $\gamma$  хистона на 1 $\gamma$  ДНК.  
Composition of isolated nucleohistons expressed as  $\gamma$  histones per 1 $\gamma$  of DNA.



Квантитативно испитивање односа хистона и ДНК у изолованим нуклеопротейинима тимуса пацова, израженог као садржај хистона на један  $\gamma$  ДНК (таблица 2), показала су да састав ових комплекса није стаалан и да зависи од животног доба. Знатне разлике нађене у саставу нуклеохистона тимуса пацова различите старости изгледа да се могу усагласити са променама метаболичке активности ћелије. Тако, чињеница да је велика количина ДНК нуклеуса у постнаталном периоду, а нарочито код пацова старих 20 дана, када су синтетички процеси у ћелији врло активни, везана у комплексе са малим садржајем хистона, говори о структури нуклеохистона са мало густо пакованих, метаболички неактивних секвенци. Промена у односу хистони/ДНК у нуклеохистонима одраслих пацова (тимус активан), наговештава стабилнију структуру комплекса, измењене биолошке активности. Paul и Gilmour (10) су први указали да везивање беланчевина ограничава биолошку активност хромозомалних нуклеохистона, а Hoare и Johns (11) на могућност да у регулацији гена репресивни ефект хистона зависи од односа хистони/ДНК.

Потребно је напоменути да је сличну слику промена у садржају укупних хистона на јединицу ДНК у нуклеусима јетре пацова различите старости нашао Клименко (8). Насупрот овоме, Ruhtilä и сар. (12) нису могли наћи разлике у нуклеохистонима тимуса говечета различите старости.

Промене у саставу нуклеохистона тимуса у инволуцији, као резултат значајног повећања садржаја хистона на јединицу ДНК, упућује на закључак о успостављању структуре комплекса којом је условљено редуковање односно гашење синтезе за извесне врсте беланчевина. Претпоставка да се у инволуираном тимусу у нуклеохистонима успоставља више веза, више перманентних веза (7) може се применити и овде, а да се при том не дође у супротност са гледиштем Mirsky-а (13) да је за биолошку активност нуклеохистона пресудна не количина везаних беланчевина већ природа успостављених веза.

#### ИЗВОД:

Испитиван је састав нуклеохистона тимуса пацова у раном постнаталном периоду, код одраслих младих с активним тимусом и одраслих с тимусом у инволуцији. Нађено је да састав ових комплекса није стаалан и да зависи од животног доба. Код старијих животиња садржај хистонске компоненте је већи, а у инволуираном тимусу нађене су највише вредности. Тада су и велике количине ДНК нуклеуса везане у ове комплексе. На основу ових резултата разматран је однос структуре нуклеохистона и метаболичке активности ћелије. Нађене промене у нуклеохистонима тимуса у инволуцији изгледају аналоге променама у процесима везаним за старење.

Хемијски институт,  
Медицински факултет, Београд  
Физиолошки институт,  
Медицински факултет, Београд

Примљено 5. јуна 1972

## A B S T R A C T

THYMUS NUCLEOHISTONS IN AGEING  
AND THYMUS INVOLUTION

by

JELENA J. BOJANOVIĆ, MILANKA O. ČORBIĆ, NADA M. ĐORĐEVIĆ  
and V. S. PANTIĆ

Investigations of rat thymus nucleohistons composition revealed considerable age related changes. In the active thymus of young rats an increase in histons and decrease in DNA content of these complexes with age was observed. In the nucleohistons of thymus in involution the highest level of histons was found, and a large quantity of nuclei DNA is then bound into these complexes. The relation of nucleohistons structure and cell metabolic activity is discussed on the basis of these results. The changes in nucleohistons found in thymus in involution seem to be analogous to the changes in age related processes.

Institute of Chemistry  
Faculty of Medicine, Belgrade  
Physiological Institute  
Faculty of Medicine, Belgrade

Received June 5, 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Allfrey, V. G., Mirsky, A. E.*, Proc. Natl. Sci., U. S., **43**, 589 (1957);
2. *Allfrey, V. G., Mirsky, A. E.*, and *Osawa, S.*, J. gen. Physiol., **40**, 451 (1957);
3. *Hnilica, L., Johns, E. W.*, and *Butler, J. A. V.*, Biochem. J., **82**, 123 (1962);
4. *Lowry, O. H., Rosenbrough, N. J., Farr, L., Randall, R. J.*, J. Biol. Chem., **193**, 265 (1951);
5. *Cerioti, G. J.*, J. Biol. Chem., **198**, 297 (1952);
6. *Ogur, M.*, and *Rosen, G.*, Arch. Biochem., **25**, 262 (1950);
7. *Бојановић, Ј. Ј., Јевић, А. Д., Пантић, В. С., Дујанчић, С. М., Јовановић, Д. С.*, Gerontologia, **10**, 304 (1970);
8. *Клименко, А. Ј.*, БИОХИМИЈА, **29**, 820 (1964);
9. *Pythild, M. J.*, and *Sherman, F. G.*, J. Geront., **23**, 450 (1968);
10. *Paul, J.*, and *Gilmour, R. S.*, J. Mol. Biol., **16**, 242 (1966);
11. *Hoare, T.*, and *Johns, E. W.*, Biochem. J., **119**, 931 (1970);
12. *Pythild, M. J.*, and *Sherman, F. G.*, Biochem. Biophys. Res. Com., **31**, 340 (1968);
13. *Mirsky, A. E.*, Proc. Nat. Acad. Sci., U. S., **68**, 2945 (1971).



## НУКЛЕИНСКЕ КИСЕЛИНЕ ТИМУСА НОВОРОЂЕНИХ И ОДРАСЛИХ ПАЦОВА

од

ЈЕЛЕНЕ Ј. БОЈАНОВИЋ, СЛОБОДАНКЕ М. ДУГАНЦИЋ, РАДМИЛЕ М.  
ШЕГОВИЋ и НАДЕ М. БОРЂЕВИЋ

У области истраживања природе и механизма промена које карактеришу биолошки феномен старења од изузетног су значаја испитивања нуклеинских киселина и њихових комплекса. За промене у метаболичкој активности ћелије у старењу претпоставља се да су условљене квалитативним модификацијама ДНК (1—5). Појава „гашења” синтезе беланчевина у старости сматра се да може стојати у вези са структурним променама ДНК (структурно старење) које се јављају као последица локалне денатурације код старијих организама, што би условило њихово чвршће, иреверзибилно везивање с хистонима, а тиме и блокирање генетске информације ћелије (6). Међутим, постоји и опречно мишљење да се ДНК нуклеопротеина у погледу састава и особина не мењају са старашћу (7). Узимајући у обзир ове чињенице желели смо да у сложеном питању метаболичке активности ћелије у процесима везаним за развој, старење и инволуцију органа (тимус), утврдимо значење садржаја нуклеинских киселина, састава нуклеопротеина и њихових промена, као и односа с другим конституентима ћелије. Ово саопштење се односи на испитивања садржаја и односа ДНК и РНК хомогената тимуса пацова у раном постнаталном периоду (старост 0, 10 и 20 *гана*), код младих одраслих (старост 45 *гана*) и одраслих с тимусом у инволуцији (старост 75 *гана*).

### МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ

*Експерименталне животиње.* За сва испитивања употребљени су пацови воја Wistar, мужјаци, старости 0, 10, 20, 45 и 75 *гана*, држани под стандардним условима живота. Тимуси су узимани у етарској наркози.

*Хомогенизација ткива.* Хомогенизација тимуса вршена је у стакленом хомогенизатору (8). Како тежина ткива није прелазила 0.6 g то је за хомогенизацију додавано 2.5 ml раствора: 0.32 M сахароза — 0.001 M MgCl<sub>2</sub> — 0.0004 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pH = 6.7—6.8. По завршеној хомогенизацији допуњавају се хомогенати до запремине од 5 ml с раствором у коме је вршена хомогенизација и центрифугира се 10 *минута* на 750 g. Раствор над седиментом употребљаван је за испитивања. Све операције са свежим ткивом вршене су на ниским температурама.

Одређивање нуклеинских киселина. Припрема екстракта хомогената тимуса за одређивање ДНК и РНК вршено је по методи Ogur-а и сар. (9), која укључује делипидацију и отклањање у киселинама растворних једињења. Нуклеинске киселине су одређиване у перхлорном екстракту према Ceriotti-у (10, 11), на основу бојене реакције рибозе-РНК и дезоксирибозе-ДНК. Количине РНК и ДНК су изражаване у процентима на свеже ткиво, као и количином фосфора РНК и ДНК на *mg* беланчевина. Вредности за фосфор РНК и ДНК добијене су рачунским путем.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитивањима садржаја ДНК и РНК тимуса пацова у раном развоју и код одраслих, претходила су испитивања беланчевина (12), хистона (13) и нуклеохистона (14) тимуса пацова истих старосних група. Садашњим испитивањима је нађено да је ниво ДНК и РНК у хомогенату тимуса новорођених пацова висок и да већ у раном постнаталном периоду опада (таблица 1 и 2). У исто време нађен је пад садржаја укупних беланчевина (12) и хистона (13) у истим срединама. Ове промене у адаптационом периоду могу се довести у везу с активном улогом тимуса у морфолошко функционалним променама везаним за ово животно доба. Код пацова старих 20 *dana* у хомогенату тимуса нађене су најниже вредности за садржај ДНК у поређењу с другим старосним групама, а тада је у нуклеохистонима нађена и најнижа вредност за хистонску компоненту (14). У ово време, у периоду од десетог до двадесетог дана постнаталног живота долази до наглог пораста садржаја РНК (повећање износи 145% у односу на вредности нађене десетог дана); пораст телесне тежине и тежине тимуса је тада највећи (повећање за 490%, односно 407%), (12). Аналогу појаву великог повећања садржаја РНК у јетри пацова чија тежина одговара овом животној добу нашли су Fukuda и сар. (15).

Код пацова старих 45 *dana*, када је тежина тимуса највећа, а телесна тежина достиже тежину одраслог организма, садржај ДНК хомогената тимуса има високе вредности, наспрот ниском нивоу за РНК и беланчевине (12). У ово време количина хистона је повећана (13, 14). Код пацова старих 75 *dana*, код којих је прираштај телесне тежине мали, а тежина тимуса редукована за преко 50%, нађено је да је садржај ДНК у хомогенату тимуса низак, а РНК висок, што се одражава на однос РНК/ДНК који се у времену од 45 до 75 *dana* живота повећа за 238% (таблица 3). Како се код пацова старих 75 *dana* ради о знатно инволуираним тимусима, с израженим променама у метаболичкој активности ћелија, таква појава није изненађујућа. Yanagisawa (16) је указао на чињеницу да у бактеријским системима где углавном нема хистона, акумулација РНК иде паралелно с акумулацијом репресорних супстанци. Треба имати у виду и налаз да се у нервним ћелијама старих организама РНК акумулира у функционално инертним ћелијама (17).

Промене у синтетичкој активности ћелија тимуса у старењу и у инволуцији вероватно да стоји у вези са променама у комплексу нуклеохистона. За аналоге промене које се јављају у старости Медведев (18—20),

ТАБЕЛА 1 TABLE

A		B												
		0	10	20	45	75	0	10	20	45	75			
Старост у данима Age in days														
No	4*	5	5	5	5	5	2*	5	5	5	5	5	5	5
R	0.46—0.57	0.14—0.22	0.12—0.23	0.21—0.40	0.17—0.33	27.63—29.90	7.57—12.06	7.18—12.25	14.51—21.74	10.33—18.25				
M	0.53	0.18	0.16	0.31	0.27	29.32	10.59	9.78	18.80	15.64				
SD	0.05	0.03	0.04	0.06	0.06	1.60	1.77	2.26	4.73	3.34				
SE	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	1.13	0.79	1.01	2.11	1.49				
CV%	9.43	16.66	25.00	19.35	23.70	5.56	16.71	23.10	25.15	21.35				
a		—66.03	—69.81	—41.50	—49.05		—63.88	—65.99	—34.63	—45.61				
b			—11.11	+72.22	+50.00			—7.64	+77.52	+47.68				
v				+93.72	+68.75				+92.22	+59.91				
g					—12.90					—16.80				
a		p < 0.001	p < 0.001	p < 0.001	p < 0.001		p < 0.001	p < 0.001	p ≈ 0.05	p < 0.01				
b			p > 0.05	p < 0.01	p < 0.05			p > 0.05	p < 0.01	p < 0.01				
v				p < 0.001	p < 0.01				p < 0.01	p ≈ 0.01				
g					p > 0.05					p > 0.05				

\* пулови по 9 тимуса  
pools of 9 thymuses each

Садржај ДНК хомогената тимуса пацова различитих старости изражен у % у односу на свеже ткиво (A) и као γ ДНК-Р на мf PN(B). No — број случајева; R — граничне вредности; M — средња вредност; SD — стандардна девијација; SE — стандардна грешка; CV% — коефицијент варијације; % смањења или повећања и нивои сигнификантности промена у односу на вредности добивене за: a. 0 дана, b. 10 дана, v. 20 дана, g. 45 дана.

The DNA content of thymus homogenate of rats of different age expressed as % of wet weight (A) and as γ DNA-R per mg PN (B). No — number of cases; R — range of values; M — mean value; SD — standard deviation; SE — standard error; CV% — coefficient of variation; % of decrease or increase and level of significance of changes in relation to the values obtained for: a. 0 days, b. 10 days, v. 20 days, g. 45 days.

ТАБЕЛА 2 TABLE B

Старост у данима Age in days	A					B				
	0	10	20	45	75	0	10	20	45	75
No	4*	5	5	5	5	2*	5	5	5	5
R	0.81—0.92	0.31—0.56	1.02—1.22	0.17—0.33	0.58—0.82	38.60—45.95	16.42—30.50	54.54—68.67	10.87—17.67	32.86—42.41
M	0.88	0.44	1.08	0.24	0.69	42.27	22.12	61.62	13.67	37.61
SD	0.05	0.10	0.08	0.07	0.099	5.20	6.09	6.81	2.93	4.55
SE	0.02	0.01	0.03	0.03	0.04	2.32	2.73	3.03	2.62	2.04
CV%	5.68	22.72	7.40	29.16	14.34	12.30	27.53	11.05	21.43	12.09
a		—50.00	+22.72	—72.73	—21.59		—47.66	+45.77	—67.63	—11.02
b			+145.45	—45.45	+58.13			+178.57	—38.20	+70.02
v				—77.77	—36.11				—77.81	—38.96
g					+187.50					+175.12
a		p < 0.001	p < 0.01	p < 0.001	p < 0.05		p < 0.05	p < 0.05	p < 0.001	p > 0.05
b		p < 0.001	p < 0.001	p < 0.01	p < 0.01				p ≈ 0.05	p < 0.01
v				p < 0.001	p < 0.001				p < 0.001	p < 0.001
g					p < 0.001					p < 0.001

\* пулови по 9 тимуса  
pools of 9 thymuses each

Садржај РНК хомогената тимуса пацова различитих старости изражених у % у односу на свеже ткиво (A) и као γ РНК-Р на мг РН (B). No — број случајева; R — граничне вредности; M — средња вредност; SD — стандардна девијација; SE — стандардна грешка; CV% — коефицијент варијације; % смањења или повећања и нивои значајности промена у односу на вредности добивене за: а. 0 дана, б. 10 дана, в. 20 дана, г. 45 дана.

The RNA content of thymus homogenate of rats of different age expressed as % of wet weight (A) and as γ RNA-P mg PN (B). No — number of cases; R — range of values; M — mean value; SD — standard deviation; SE — standard error; CV% — coefficient of variation; % of decrease or increase and level of significance of changes in relation to the values obtained for: a. 0 days, b. 10 days, v. 20 days, g. 45 days.

ТАБЕЛА 3 TABLE

Старост у данима Age in days	0	10	20	45	75
No	2*	5	5	5	5
R	1.40—1.54	1.36—2.67	5.11—7.60	0.54—0.87	2.13—3.20
M	1.47	2.21	6.48	0.73	2.47
SD	0.10	0.47	1.08	0.13	0.42
SE	0.02	0.21	0.48	0.06	0.19
CV%	6.80	21.26	16.66	17.80	17.00
a		+ 50.34	+ 340.80	—50.34	+ 68.03
b			+ 193.21	—66.96	+ 11.76
v				—88.73	—61.88
g					+ 238.30
a		p > 0.05	p < 0.01	p ≈ 0.001	p < 0.05
b			p < 0.001	p < 0.001	p > 0.05
v				p < 0.001	p < 0.001
g					p < 0.001

\* пулови по 9 тимуса  
pools of 9 thymuses each

Однос нуклеинских киселина хомогената тимуса пацова различитих старости изражен као  $\gamma$  РНК-Р/ $\gamma$  ДНК-Р. No — број случајева; R — граничне вредности; M — средња вредност; SD — стандардна девијација; SE — стандардна грешка; CV% — коефицијенат варијације; % смањенја или повећања и нивои сигнификантности промена у односу на вредности добивене за: a. 0 дана, b. 10 дана, v. 20 дана, g. 45 дана.

The ratio of nucleic acids of thymus homogenates of rats of different age expressed as  $\gamma$  RNA-P/ $\gamma$  DNA-P. No — number of cases; R — range of values; M — mean value; SD — standard deviation; SE — standard error; CV% — coefficient of variation; % of decrease or increase and level of significance of changes in relation to the values obtained for: a. 0 days, b. 10 days, v. 20 days, g. 45 days.

Никитин (21) и Нагорни и сар. (22) су претпоставили да се јављају као последица промена у начину везивања беланчевина и нуклеинских киселина, а von Nahn (6) сматра да су везе између ДНК и хистона у старијим организмима чвршће. Нашим претходним испитивањима такође је утврђено да се у тимусима старијих пацова, специјално инволуираним, повећава количина стабилнијих комплекса нуклеохистона (13). Са овим гледиштима стоји у сагласности теза Mirsky-a (23), да биолошка активност појединих делова гена зависи од природе успостављених веза између ДНК и беланчевина. Само, потребно је имати у виду да разлике у односу хистони/ДНК изолованих нуклеохистона тимуса пацова различите старости (14) указују на акумулацију хистона у тимусу старијих, нарочито у инволуцији, што може бити један од фактора инактивације



нуклеохистона односно ДНК, ограничавањем њихових функција у синтези беланчевина и њиховој регенерацији. Овај податак би био у сагласности са нађеним променама и успостављеним односима нуклеинских киселина тимуса у посматраним животним добима.

## ИЗВОД:

Испитиван је садржај ДНК и РНК хомогената тимуса пацова у раном постнаталном периоду, код младих одраслих и одраслих с тимусом у инволуцији. Нађене су знатне промене у њиховом садржају, које су разматране узимајући у обзир промене укупних беланчевина, хистона и нуклеохистона истих средина, а са становишта њиховог значења за метаболичку активност ћелије у посматраним животним добима.

Хемијски институт,  
Медицински факултет,  
Физиолошки институт,  
Медицински факултет,  
Београд

Примљено 5. јуна 1972

## ABSTRACT

## THE THYMUS NUCLEIC ACIDS IN NEWLY BORN AND ADULT RATS

by

JELENA J. BOJANOVIĆ, SLOBODANKA M. DUGANDŽIĆ,  
RADMILA M. ŠEGOVIĆ and NADA M. ĐORĐEVIĆ

The DNA and RNA contents of rat thymus homogenates were investigated in early postnatal period, in young adults, and adults with the thymus already in involution. The changes found were considered in relation to changes in the total proteins, histons and nucleohistons of the same media, from the point of view of their significance for cell metabolic activity in the ages studied.

Chemical Institute  
Faculty of Medicine  
Physiological Institute  
Faculty of Medicine

Received June 5, 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sinex, F. M., J. Geront., **12**, 190 (1957);
2. Verzár, F., Biologie des Alterns. Schweiz. med. Wschr., **92**, 1449 (1962);
3. von Hahn, H. P., Verzár, F., Gerontologia, **7**, 104 (1963);
4. von Hahn, H. P., Gerontologia, **8**, 123 (1963);
5. Quatro di Palo, F. M., Mombelli, L. E., Gastaldi, L., Gerontologia, **10**, 161 (1964/65);
6. von Hahn, H. P., Gerontologia, **10**, 107 (1964/65);
7. Pythilá, M. J., Sherman, F. G., Biochem. Bioph. Res. Commun., **31**, 340 (1968);

8. *Sporn, M. B., Wanko, Th., Dingman, W.*, J. Cell. Biology, **15**, 110 (1962);
9. *Ogur, M., Rosen, G.*, Arch. Biochem., **25**, 262 (1950);
10. *Cerioti, G.*, J. Biol. Chem., **214**, 59 (1955);
11. *Cerioti, G.*, J. Biol. Chem., **198**, 297 (1952);
12. *Бојановић, Ј. Ј., Дујанчић, С. М., Јефтовић, А. Д., Чорбић, М. О., Панјић, В. С.*, реферат одржан на V-том конгресу ФЕБС-а, Праг, јули 1968.;
13. *Бојановић, Ј. Ј., Јефтовић, А. Д., Панјић, В. С., Дујанчић, С. М., Јовановић Д. С.*, *Gerontologia*, **16**, 304 (1970);
14. *Бојановић, Ј. Ј., Чорбић, М. О., Ђорђевић, Н. М., Панјић, В. С.*, рад у штампи;
15. *Fukuda, M., Shibatani, A.*, J. Biochem. (Japan), **40**, 95 (1953), cit. The Nucleic Acids, Chargaff, E., Davidson, J. N., Vol. II, 17 (1955);
16. *Yanagisawa, K.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **9**, 88 (1962);
17. *Дунајевски, Ф. Р.*, Докл. Акад. Наук. СССР, **133**, 954 (1960);
18. *Медведев, З. А.*, Усп. Соврем. Биол., **35**, 338 (1953);
19. *Медведев, З. А.*, Усп. Соврем. Биол., **36**, 161 (1953);
20. *Медведев, З. А.*, „Биосинтез белков и проблеми онтогенеза”, стр. 394, Медгиз., Москва;
21. *Nikitin, V. N.*, Trans. Res. Inst. Biol. Kharkov State Univ., **21**, 21 (1954);
22. *Најорни, А. В., Никитин, В. Н., Буланкин, И. Н.*, „Проблема старения и долголетия”, стр. 585, Медгиз., Москва;
23. *Mirski, A. E.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **68**, 2945 (1971).



СПЕКТРОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ БЕРИЛИЈУМА  
У БАКАРНИМ ЛЕГУРАМА ПОМОЋУ  
СТАБИЛИЗОВАНОГ ЛУКА

од

МАРЕ КЛИСКЕ-МАТИЋ и МОМИРА МАРИНКОВИЋА

У неким специјалним бакарним легурама берилијум је присутан као легирајући елемент у концентрацијама до два процента. Ове легуре могу да садрже у мањим количинама и Al, Fe, Ni и Co чије присуство, по правилу, отежава одређивање берилијума. Према подацима из литературе, за одређивање берилијума користе се различите методе, као на пример, гравиметријске, колориметријске, спектрофотометријске и друге (1). Међутим, постојеће гравиметријске и фотометријске методе за одређивање берилијума нису довољно практичне јер захтевају претходно издвајање берилијума, док спектрографске методе обично нису довољно тачне, а поред тога и припрема стандарда је прилично компликована.

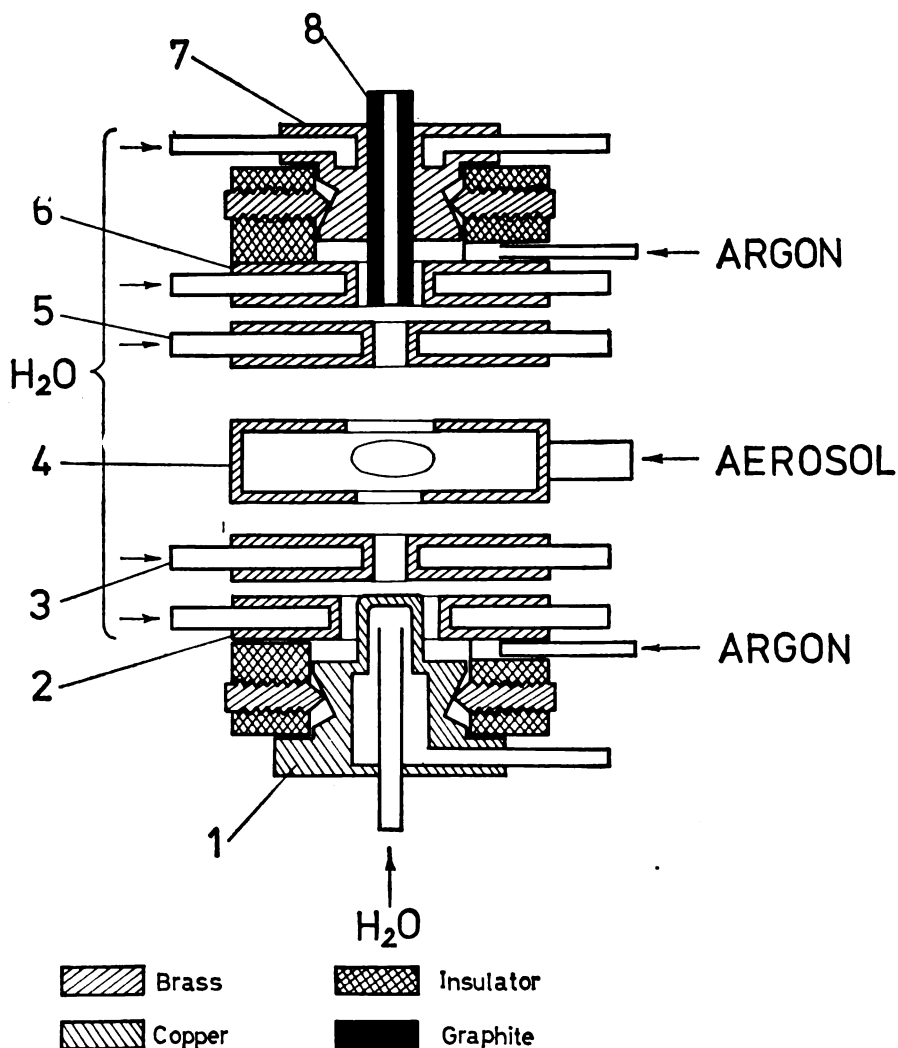
У овом раду смо описали, као једну алтернативну методу, примену стабилизованог лука као ексцитационог извора за спектрометријско одређивање берилијума у бакарним легурама. Раније описани стабилизирани лук (2) омогућава директну ексцитацију раствора који се уводе у лучни стуб у облику аеросола. Особине поменутог лука при спектрохемијском ексцитовању раствора детаљно су описане у референцама (3, 4). Неке особености увођења аеросола у лучни стуб добивене су при испитивању хоризонталне модификације поменутог лука намењеног атомско-апсорпционим мерењима (5, 6). Нешто једноставнија конструкција стабилизованог лука примењена је за спектрографско одређивање берилијума у берилима (7).

Стабилност спектралне емисије код оваквог типа ексцитационог извора омогућава коришћење неинтегрирајућих фотоелектричних детектора што у знатној мери поједностављује аналитички поступак и повећава тачност одређивања у односу на спектрографске методе. Техника рада, а такође и прецизност одређивања углавном је слична као код фотометрије пламена и атомске апсорпције. Стабилизирани лук је погодан за ексцитовање елемената како оних који се лако одређују емисионим и апсорпционим методама фотометрије пламена тако и оних за чије одређивање су потребне специјалне технике да би се избегло стварање стабилних оксида у пламеновима. Један од елемената који се

тешко могу одређивати методама фотометрије пламена јесте и берилијум услед формирања стабилног оксида и високог ексцитационог потенцијала аналитичке линије.

### АПАРАТУРА

*Ексцитациони извор.* Стабилизован лук који је коришћен у овом раду претставља модификацију раније описаног извора (2). Уређај за стабилизован лук се састоји од металних сегмената електрично изолованих и хлађених водом. Електрични лук гори у каналу који сачињавају отвори у сегментима 2—6, сл. 1. Анода



Слика 1 Стабилизован лук

Figure 1 Stabilized arc

1 је начињена од бакра и хлађена је водом, а катода 8 је направљена од угљеника. Катода је аксијално избушена ради паљења лука помоћу графитне шипке. Отвори пречника 3 *mm* на сегментима 3 и 5 отклањају утицај неправилног кретања катодне и анодне мрље на централни део лучног стуба. На овим местима стабилизација лучног стуба је изведена помоћу зидова сегмената. На делу лучног стуба између ових сегмената стабилизација је извршена вртложном струјом гаса који се уводи у централни сегмент. Светлост за анализу узимана је на делу лука између сегмената 4 и 5. У циљу спречавања трошења угљене катоде и оксидације бакарне аноде услед додира са ваздухом, слаба струја аргона је увођена у секције извора непосредно око електрода. Ова струја аргона је излазила кроз процепе између сегмената 2 и 3, односно 5 и 6. Аеросол се уводи тангенцијално у шупљину сегмента 4, који за разлику од осталих сегмената, није хлађен водом. За време рада лука температура овог сегмента је повишена што спречава кондензовање капљица аеросола.

*Извор ситрује.* Трофазни исправљач, напона 240 волти при отвореном колу, употребљен је као извор за напајање лука. Са струјом од 6 ампера лук гори стабилно при чему пад напона на електродама износи око 80 волти. Утицај флукуација отпора лучног стуба, које настају услед померања електродних мрља, на струју лука избегнут је применом електронске стабилизације струје. Код наше апаратуре стабилизација је била боља од 0,2%. Електронска стабилизација струје лука неопходна је због коришћења неинтегрирајућих фотоелектричних детектора.

*Распршивач.* Узорци, који морају бити у облику раствора, распршују се помоћу индиректног распршивача у струју стабилизујућег гаса и добивени аеросол уводи у сегмент бр. 4. За распршивање и као стабилизујући гас коришћен је аргон који се обично користи за аутогено заваривање. Проток аргона износио је 3,5 *lit/min* утрошак раствора 3 *ml/min*, а ефикасност распршивача, т.ј. онај део раствора који у облику аеросола ношен струјом аргона допева у лук, износила је око 3,5%.

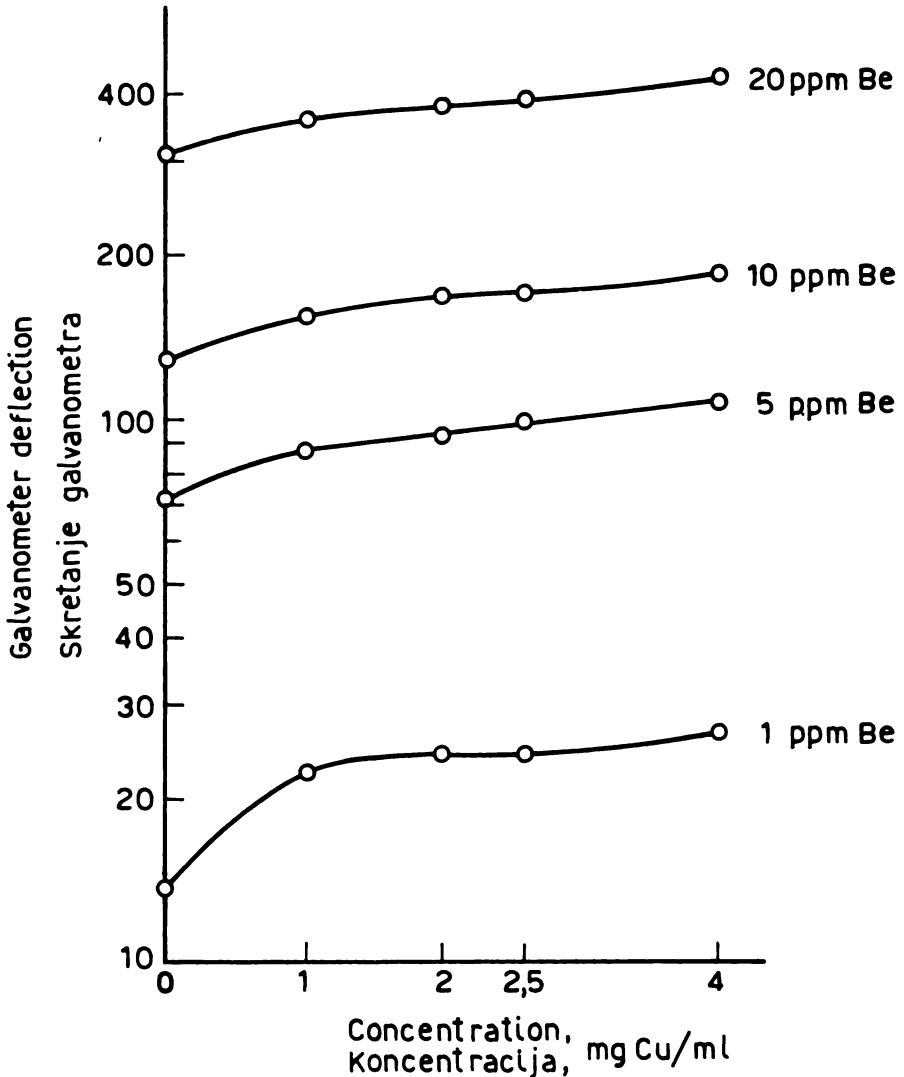
*Монохроматор.* Коришћен је монохроматор са кварцном призмом од Hilger-овог Uvispek спектрофотометра. Ширина улазног и излазног разреза износила је 0,1 *mm*. Помоћу система од три кондензора са међуликом, део лучног стуба између сегмената 4 и 5 је фокусиран на колиматорско огледало монохроматора. За мерење интензитета емисије коришћен је фотомултипликатор RCA 1P28. Фотоструја из фотомултипликатора мерена је директно помоћу осетљивог галванометра производње Carl Zeiss, Јена, чија је осетљивост износила  $5 \cdot 10^{-10}$  ампера по подеоку.

#### ОДРЕЂИВАЊЕ Ве У ЛЕГУРИ БАКРА

У току прелиминарних испитивања утврђено је да бакар који је присутан у анализираним растворима утиче на спектралну емисију берилијума, сл. 2. Присуство бакра повећава интензитет берилијумове линије. Овај утицај је више изражен код мањих концентрација бакра и берилијума. Од осталих елемената који су присутни у легури као легирајући елементи испитали смо цирконијум и никал. Ови елементи су присутни у типу легуре коју смо анализирали. Њихов утицај на емисију берилијума је занемарљив уколико се налазе до 5% у легури, односно 0,125 *mg/ml*, па их у овом случају није требало узимати у обзир приликом прављења стандардних раствора. Смањење интензитета берилијумове линије услед присуства сумпорне киселине у распршиваном раствору износи око 5% и практично не зависи од њене концентрације.

*Припремање узорака.* Одмери се 0,25 *gr* легуре која се затим раствори у 5 *ml* смеше азотне и сумпорне киселине, раствор пренесе у нормални суд и разблажи водом до 100 *ml*. Смеша киселина припрема се на следећи начин: 300 *ml* конц.  $H_2SO_4$  дода се уз мешање у 750 *ml* воде, када се смеша охлади дода се 210 *ml* конц.  $HNO_3$ .

*Припремање стандарда.* Стандардни раствори припремани су растварањем бакра у смеси азотне и сумпорне киселине, и додавањем одређене запремине стандардизованог раствора берилијума. Направљени су раствори који садрже 1, 2, 5, 10, 20



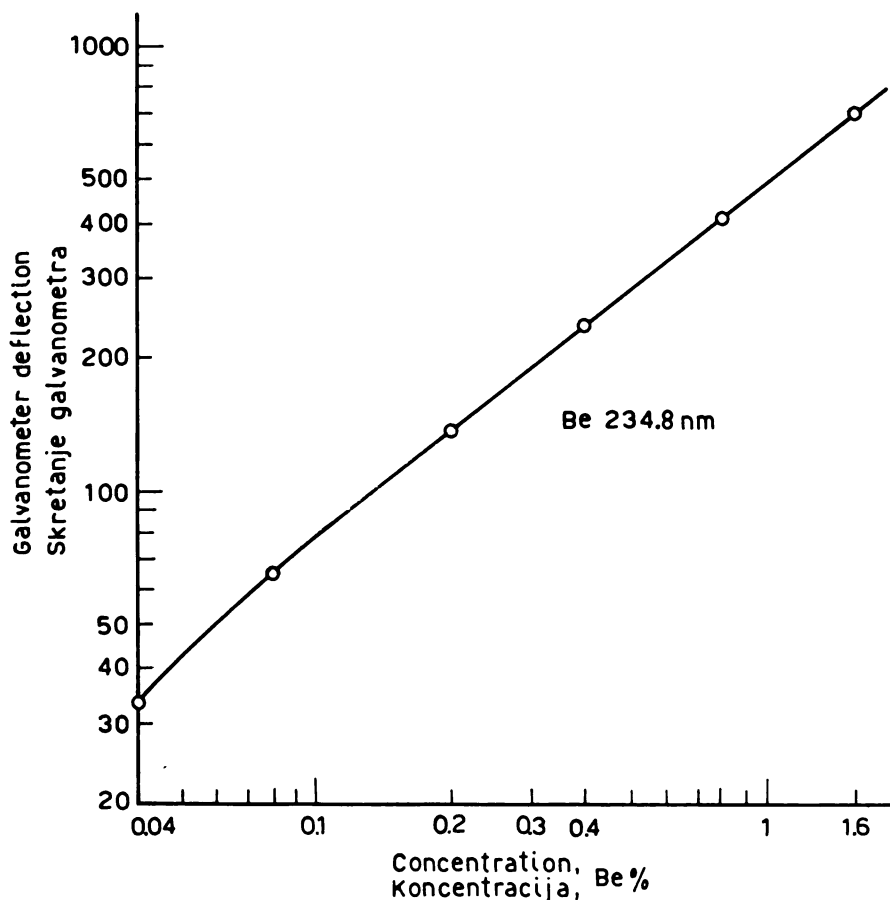
Слика 2 Утицај бакра на емисију берилијума

Figure 2. The influence of copper on the beryllium emission

и  $40 \mu\text{g/ml}$  берилијума. Сваки од ових раствора садржавао је  $2,5 \text{ mg/ml}$  бакра и исту концентрацију азотне и сумпорне киселине као и раствори узорака.

*Аналитички њосѝуѝак.* Раствори, добивени на горе описани начин, распршивани су помоћу индиректног распршивача у струју аргона при једновременом мерењу спектралне емисије берилијумове линије код 234,86 *nm*. Мерени су најпре стандарди па узорци, затим је мерење поновљено али обрнутим редом. Од овако добивених парова вредности израчунате су средње вредности показивања галванометра. Овакав поступак мерења је одабран да би се елиминисало евентуално померање показивања галванометра (дрифт) које потиче од различитих узрока, као на пример: нестабилности електронике, рада распршивача, притиска гаса итд.

Аналитичка крива је добивена учртавањем скретања галванометра на ординату, а концентрације берилијума на апцису на логаритамској мрежи, сл. 3.



Слика 3 Аналитичка крива

Figure 3. The analytical curve

*Прецизносѝ и ѝачносѝ аналѝичкоѝ ѝосѝуѝѝа.* Прецизност поступка испитана је на осам узорака. Одређивање је поновљено осам пута и то у различите дане у току од месец дана. Резултати, укључујући и вредности појединачних одређивања, су приказани у табл. I.



ТАБЛИЦА I TABLE

Прецизност одређивања берилијума  
Precision of beryllium determinations

Узорак Sample	Садржај Ве, % Be content, %				Средња вредност Mean value	Коефицијент варијације Coefficient of variation
1	0,192 0,180	0,190 0,188	0,190 0,188	0,192 0,188	0,188	2,02
2	0,168 0,153	0,172 0,165	0,163 0,164	0,170 0,164	0,165	3,96
3	0,203 0,194	0,200 0,194	0,200 0,195	0,193	0,197	2,27
4	0,172 0,167	0,183 0,168	0,173 0,172	0,178 0,168	0,173	2,72
5	0,212 0,203	0,221 0,210	0,216 0,208	0,218 0,205	0,212	3,05
6	0,168 0,164	0,177 0,165	0,170 0,165	0,168 0,162	0,167	2,81
7	0,060 0,058	0,059 0,058	0,058	0,058	0,058	1,52
8	0,400 0,380	0,400 0,390	0,380	0,390	0,390	2,16

Тачност поступка проверена је на синтетичким узорцима. Неки типични резултати одређивања берилијума дати су у таб. II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Одређивање берилијума у синтетичким узорцима  
The determination of beryllium in synthetic samples

Узорак Sample	Додано Ве, % Added Be, %	Нађено Found	Разлика, % Difference, %
1	0,040	0,039	-2,5
2	0,270	0,260	-3,5
3	0,383	0,400	+3,0
4	1,230	1,215	-1,2

ОДРЕЂИВАЊЕ Ве У РАСТВОРУ У ПРИСУСТВУ БАКРА  
И ЛИМУНСКЕ КИСЕЛИНЕ

У циљу испитивања интерметалних укључака легуре бакра су подвргаване анодном растварању у 5 М лимунској киселини. Да би се и у овим случајевима могао применити стабилизовани лук за одређивање берилијума (у раствору и интерметалним укључцима) било је неопходно да се испита утицај лимунске киселине на спектралну емисију берилијума и изврши прилагођавање поступка. Коришћена апаратура је била идентична оној описаној у предходном одељку.

*Утицај лимунске киселине.* Утицај лимунске киселине испитан је до концентрације 2 М. При већим концентрацијама, услед повећаног вискозитета раствора, распршивач не ради добро. Резултати су приказани у табл. III.

ТАБЛИЦА III TABLE

Утицај лимунске киселине

The influence of citric acid

Конц. лимунске киселине, [M] Conc. of citric acid, [M]	0	0,01	0,05	0,1	0,5	1
Скретање галванометра Galvanometer reading	172	160	155	157	155	145

Из таблице се види да је утицај лимунске киселине приметан чак и при малим концентрацијама, али је ово неповољно дејство лимунске киселине делимично избегнуто путем разблаживања раствора кад год је то било могуће с обзиром на осетљивост одређивања.

*Метода стандардног додатака.* Због променљиве концентрације бакра и присуства лимунске киселине у овом случају коришћена је метода стандардног додатка. Поступак припремања проба за анализу састојао се у следећем: Два аликвота (1 ml или 0,5 ml) раствора у 5 М лимунској киселини пренесу се у нормалне судове од 10 ml, једна проба се допуни водом до 10 ml, а у другу се дода одређена запремина стандардног раствора берилијума и затим разблажи до 10 ml. Даљи поступак са овако припремљеним растворима је идентичан са оним описаним у претходном одељку.

За израчунавање непознате концентрације коришћена је релација:

$$\frac{a}{b} = \left(1 + \frac{c}{x}\right)^{0,88},$$

где је: а — скретање галванометра, кориговано на позадину, за пробу у коју је додат берилијум, б — скретање галванометра, кориговано на позадину, за пробу која садржи само непознату концентрацију берилијума, с — додата концентрација и х — непозната концентрација берилијума.

Коришћење ове формуле, уместо једноставније која се обично користи код методе додатка (8), је неопходно услед закривљености аналитичке криве која повезује интезитет (I) са концентрацијом (c). Ова зависност дата је једначином:  $I = C^p$  (9). Као последица оваквог облика аналитичке криве произилази горња формула за израчунавање концентрације по методи стандардног додатка. На логаритамској мрежи аналитичке криве су претстављене правим линијама али са нагибом (тангенс угла који заклапа крива са осом коцентрације) који износи p. У нашим експерименталним условима p је износило 0,88.

Метода стандардног додатка коришћена је и за одређивање берилијума у интерметалној фази. Пробе су припремане на следећи начин. 20 mg узорка раствори се у 1 ml меше киселина (сумпорне и азотне), раствор пренесе у нормални суд и разблажи до 25 ml. Од овог раствора узимани су, зависно од концентрације Be, потребни аликвоти и пренешени у нормалне судове од 10 ml. Даље је примењиван описани поступак методе стандардног додатка.

#### ИЗВОД

Лук стабилизован гасом употребљен је за одређивање берилијума у легурама бакра и у растворима који садрже бакар и лимунску киселину. Узорци у облику раствора распршивани су у струју аргона и добивени аеросол је увођен у лучни стуб. Спектрална емисија берилијумове линије код 234,86 nm мерена је помоћу неинтегрирајућег фотоелектричног детектора. Коefицијент варијације за појединачно одређивање износи око 2,6%. Није констатована интерференција од стране других легирајућих елемената.

Институт „Борис Кидрич” — Винча,  
Лабораторија за физичку хемију,  
11001 Београд.

Примљено 10. априла 1972

#### SUMMARY

### A SPECTROMETRIC DETERMINATION OF BERYLLIUM IN COPPER-BASE ALLOYS WITH A GAS-STABILIZED ARC

by

MARA KLISKA-MATIĆ and MOMIR MARINKOVIĆ

A gas-stabilized arc was used for determination of beryllium in copper base alloys and in solutions containing copper and citric acid. Sample solutions were nebulized into the argon stream and the aerosol obtained was introduced into the arc column. The spectral emission of the Be 234,86 nm line was measured with a nonintegrating photoelectric detector system. The coefficient of variation for a single determination is about 2.6 per cent. No interferences of other alloying elements were observed.

The Boris Kidrič Institute — Vinča,  
Department of Physical Chemistry,  
11001 Beograd,  
Yugoslavia.

Received April 10, 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *Etwell, W. T. and Scolls, I. R.*, Analysis of Copper and its Alloys, Pergamon Press, Ltd., London, 1967.
2. *Marinković, M. and Dimitrijević, B.*, Spectrochim. Acta **23B**, 257 (1968).
3. *Kliška, M. and Marinković, M.*, Spectrochim. Acta **25B**, 545 (1970).
4. *Marinković, M.*, Bull. Boris Kidrič Inst. Nucl. Sci. **10**, 65 (1965)
5. *Marinković, M., Bojović, V. and Pešić, D.*, Proc. XIV Coll. Spectros. Intern., Debrecen 1967, str. 1181.
6. *Marinković, M. and Vickers, T. J.*, Appl. Spectroscopy **25**, 319 (1971).
7. *Marinković, M. and Antić-Jovanović, A.*, Analyst **92**, 645 (1967).
8. *Полуэкштов, Н. С.*, Методы анализа по фотометрии пламени, Издат. „Химия”, Москва, 1967, стр. 183—186.
9. *Зайгель, А. Н.*, Основы спектрального анализа, Издат. „НАУКА”, Москва 1965, стр. 29—31.



СПЕКТРОГРАФСКО ОДРЕЂИВАЊЕ ФЛУОРА У  
УРАНУ И ЊЕГОВИМ ОКСИДИМА ПРИМЕНОМ ЦЕВИ  
ЗА ПРАЖЊЕЊЕ СА ЦИЛИНДРИЧНОМ КАТОДОМ

од

ЈЕЛЕНЕ С. МАТИЋ-ДОБРОСАВЉЕВИЋ

УВОД

Халогени и други неметали присутни у хемијским једињењима као конституенти негативних радикала или анјона могу се анализирати оптичком емисионом спектроскопијом. Међутим, примена конвенционалних спектрохемијских метода за одређивање ниских концентрација је отежана из два разлога: 1) ултимне линије неутралних атома ових елемената налазе се у вакуумском ултравиолету и 2) експитациони потенцијали спектралних линија ових елемената су два до четири пута већи од експитационих потенцијала линија метала, тако да присуство у узорку елемената са ниским јонизационим потенцијалима отежава добијање спектра неметала. У литератури је наведен већи број спектрохемијских метода за одређивање флуора и других неметала, а опширан преглед тих метода може се наћи код Clarka (1).

Експитацијом у једносмерном луку могу се одредити халогени по тракама диатомских молекула формираних у току пражњења између халогена и земноалкалних метала присутних у узорку. За одређивање флуора најчешће се користе траке CaF или SrF. Најнижа концентрација која је одређена по овој методи је  $5 \times 10^{-3}\%$ F (1).

За добијање линијских спектра халогена користе се различити варнични извори. Најчешће су то варнице у контролисаним атмосферама и при сниженом притиску. Спектралне линије које се користе у том случају су у погодном за коришћење, видљивом подручју од 3500 до 5000 Å. Исте линије користе се и код метода са високофреквентном експитацијом.

У вакуумском ултравиолету неметални елементи имају ултимне линије релативно слободне од интерференције. Дифракциони спектрографи са оптиком од CaF<sub>2</sub> или LiF евакуисани или напуњени водоником или хелијумом уз експитациони извор (варница, високофреквентно пражњење или пражњење у цилиндричној катоди) чине опрему за одређивање.

Као најосетљивији спектрохемијски извор за одређивање халогена наводи се цилиндрична катода. За побуђивање атомских линија флуора овај извор први је применио Campbell (2) 1933. године, а неколико

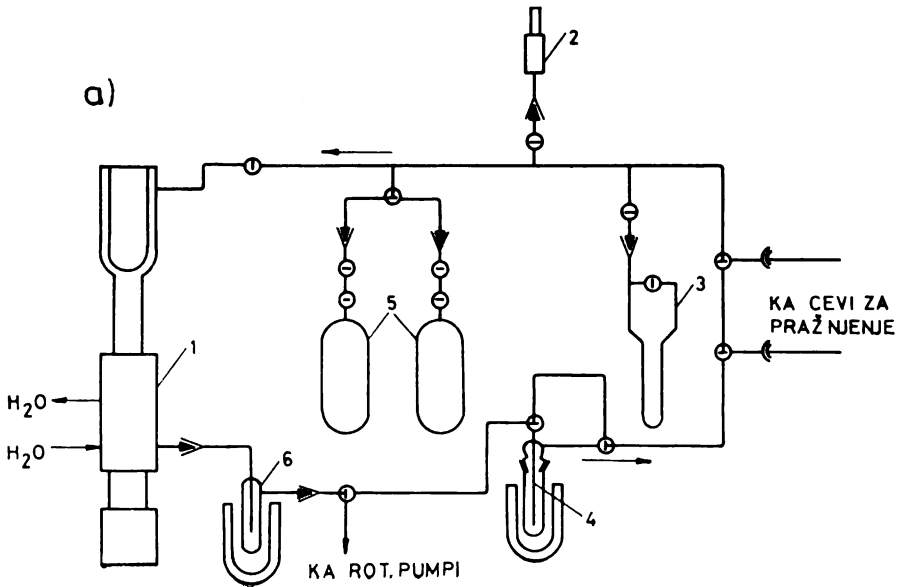
година касније и Edlen (3). McNally, Harison and Rowe (4) 1947. године користили су овај извор за одређивање примеса флуора, хлора и сумпора. Методику McNally-а примењује и Чайка (5) 1957. године за одређивање флуора и хлора у оксидима урана и торијума. Одређивање флуора у металном цирконијуму коришћењем секундарних хемијских реакција које се дешавају у току пражњења у цилиндричној катоди између флуора и основе наводи Коровин (6). Исти аутор (7) одређује флуор и хлор у металном берилијуму по челима трака диатомских молекула  $\text{BeF}$  и  $\text{BeCl}$ , при чему је детектабилност за флуор  $1 \times 10^{-4}\%$ . Одређивање сумпора и халогена у растворима употребом наведеног извора среће се у литератури код Березина (8). Каруакин, Савинова и Захаров (9) користе цилиндричну катоду за одређивање флуора у рудама и минералима у концентрационом опсегу од  $2,5 \times 10^{-3}$  до  $1 \times 10^{-10}\%$ .

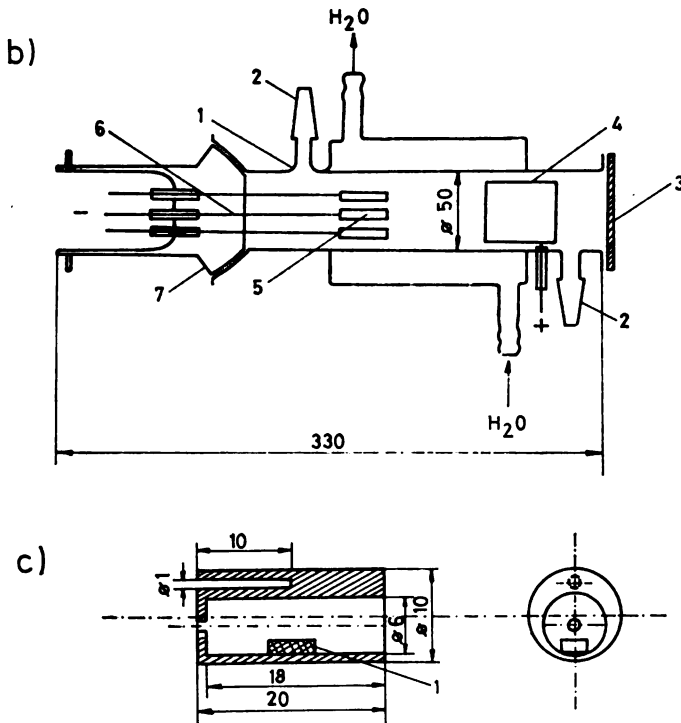
Користећи наведене литературске податке, као и наша претходна искуства при одређивању примеса из рефракторних основа у пражњењу са цилиндричном катодом (10, 11), одабрали смо наведени спектрохемијски извор за одређивање примеса флуора у урану и његовим оксидима. У циљу одабирања оптималних услова за екситацију линија флуора, посебну пажњу обратили смо испитивању параметара пражњења.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

*Апаратура.* На сл. 1 приказан је вакуумски део апаратуре са којом је рађено.

Гасни циркулациони систем (сл. 1а) служи за пречишћавање носећег гаса хелијума од нечистоћа присутних у самом гасу, затим од гасова адсорбованих на стакленим деловима апаратуре и од гасова који се ослобађају у току самог пражњења. Систем је направљен од Ругех стакла. Живина дифузиона пумпа остварује разлику притиска неопходну за сталну циркулацију гасова. За адсорбовање гасних нечистоћа као  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , водене паре и других служи клопка са активним угљем која се хлади течним азотом.





Слика 1 — Figure

а, Гасни циркулациони систем. 1 — живина дифузиона пумпа; 2 — прикључак за вакууметар; 3 — уљни манометар; 4 — клопка са активним угљем хлађена течним азотом; 5 — боце са He; 6 — клопка на излазном делу Hg пумпе.

б, Цев за пражњење. 1 — стаклено тело цеви; 2 — шлифови B-14 за довод и одвод носећег гаса; 3 — прозор; 4 — Al анода; 5 — Fe катодe; 6 — W жица за довођење напона на катоду; 7 — сферни шлиф 50/35 BS.

с, Цилиндрична катода. 1 — узорак за анализу

а, Gas circulating system. 1 — mercury diffusion pump; 2 — ionization gauge; 3 — oil manometer; 4 — liquid nitrogen cooled trap with active charcoal; 5 — reservoirs for helium; 6 — trap at the outlet of Hg pump

б, Discharge tube. 1 — pyrex tube; 2 — standard B-14 joints; 3 — window; 4 — aluminum anode; 5 — iron cathode; 6 — tungsten electrical connection; 7 — spherical ground joint 50/35 BS

с, Hollow cathode.

1 — assay sample

Цев за пражњење (сл. 1b) са једног краја је затворена шлифованим затварачем у који су затопљена три волфрамова држача катодe. На другом крају цеви је стаклени прозор кроз који пролази светлост из катодe и пада на разрез спектралног апарата. Прстенаста анода израђена је од алуминијума пошто се он мало распршује у пражњењу.

На сл. 1с приказана је цилиндрична катода у коју се ставља узорак у облику брикета. У литератури као материјал за катоду најчешће се наводи графит. Међутим, како у нашем случају долази до осетног смањења интензитета линија флуора при употреби графитних катодe у односу на гвоздене (талб. I), користили смо гвоздене катодe.



ТАБЛИЦА I TABLE

Зависност интензитета спектралних линија флуора од материјала катодe  
The dependence of intensity of the spectral lines of fluorine on cathode material

Материјал катодe Cathode material	Интензитет линије — Line intensity*		
	F 6856,0 Å	F 7037,5 Å	F 7127,9 Å
Графит Graphite	9	21	14
Гвожђе Iron	21	61	40

\* Интензитет линија дат је у релативним јединицама  
Line intensity is given in relative units

Струја пражњења,  $i = 200 \text{ mA}$

Discharge current,  $i = 200 \text{ mA}$

Притисак носећег гаса хелијума,  $P_{\text{He}} = 8 \text{ mm Hg}$

Helium carrier gas pressure,  $P_{\text{He}} = 8 \text{ mm Hg}$

Снимање спектра. Услови за снимање спектра дати су у табл. II.

ТАБЛИЦА II TABLE

Апаратура и радни услови  
Spectrographic apparatus and operating conditions

Спектрограф Spectrograph	Дифракциони. Eagle 3 <i>m</i> , решетка 600 <i>n/mm</i> Eagle 3 <i>m</i> , grating 600 <i>grooves/mm</i>
Ширина разреза Slit width	0,050 <i>mm</i> 0,050 <i>mm</i>
Осветљавање Slit illumination	Директно пројектовање на разрез помоћу једног цилиндричног сочива (Hilger F 997) The hollow cathode is focused on the entrance slit with single spherocylindrical lens (Hilger F 997)
Филтер Filter	Жут Yellow
Струјни извор D. c. power supply	Живин исправљач, 1600 <i>V</i> , 600 <i>mA</i> Mercury rectifier, open circuit voltage 1600 <i>V</i> , max. current 600 <i>mA</i>
Анода Anode	Прстен од алуминијума Aluminum ring
Катода Cathode	Гвоздена, димензије дате на сл. 1с Made of iron; dimensions as in Fig. 1c.
Емулзија Emulsion	Kodak II-N
Хиперсензибилизација емулзије Emulsion hypersensitization	Потапање у току од 1 <i>min.</i> у 4% водени раствор $\text{NH}_3$ на темп. испод 16°C уз накнадно сушење плоче феном Bathing the plate for 1 <i>min.</i> in a solution of 4 parts of 28 per cent ammonia diluted with 100 parts of water at a temp. not above 16 C, and drying the plate in a stream of air
Развијач Developer	Iford ID-2. 8 <i>min.</i> на 20°C Iford ID-2, 8 <i>min.</i> at 20°C

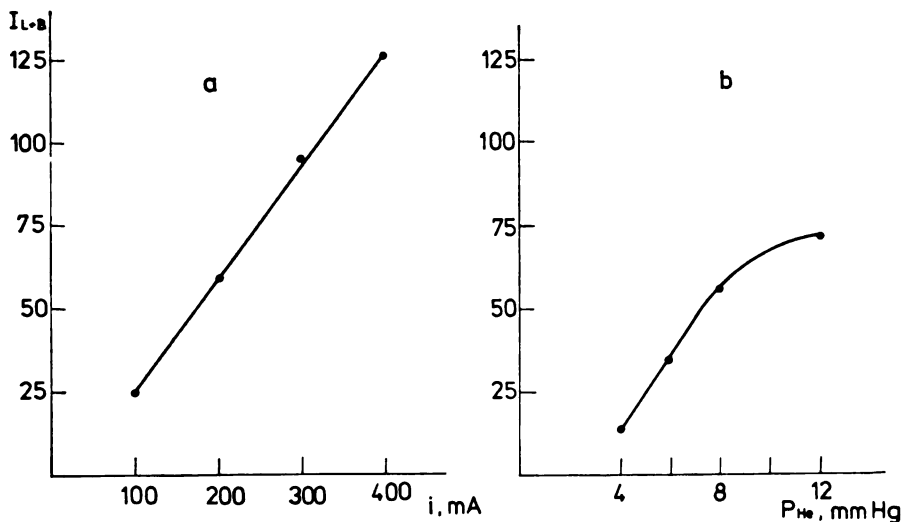
Припрема стандарда и узорка. Припремљен је низ стандарда у концентрационом интервалу од  $5 \times 10^{-4}$  до  $10^{-1}\%$  F/U. Стандарди су добијени мешањем сувих прахова ураноурани оксида ( $U_3O_8$ ) са најчистијим флуоридом (Merck).  $U_3O_8$  добија се сушењем и жарењем Мерск-овог уранил-нитрата р.а. (жарење 1/2 часа на  $900^\circ\text{C}$ ). Добијени стандардни узорци у одмеркама од 100 mg пресовани су на ручној преси при притиску од  $1,8 \text{ t/cm}^2$ , при чему су добијени брикети пречника 4,5 mm и дебљине 1,5 mm.

Узорци се преводе у оксид урана  $U_3O_8$  на начин као што је ниже описано:

Метални уран — прво се испере у ацетону, затим у  $HNO_3$  р.а. (1:1), а потом у дестилисаног води. Растварање се изводи у што мањој запремини дестилисаног  $HNO_3$  (1:1). Раствор се упари до сува и жари постепено до  $900^\circ\text{C}$  и на тој температури одржава 30 min.

Уранови оксиди —  $UO_2$  и  $U_3O_8$  — подвргавају се растварању и жарењу да би се задржао исти поступак као за метални уран. Добијени  $U_3O_8$  измрви се и пресеје у брикете.

Испитивање цеви за пражење. Из литературе (5) је познато да примесе које садрже флуор ступају из чврсте фазе у зону пражења услед загревања узорка и испаравања релативно лако испарљивих флуорида из рефракторног оксида урана. Како је температура катоде директно зависна од јачине струје у току пражења, испитали смо зависност интензитета линија флуора за опсег струја од 100 до 400 mA и добијене резултате графички претставили на сл. 2a. Из графика се види да порастом



Слика 2 — а, Зависност интензитета линије F 7037 Å од струје пражења ( $P_{He} = 12 \text{ mm Hg}$ )  
 б, Зависност интензитета линије F 7037 Å од притиска носећег гаса хелијума ( $i = 200 \text{ mA}$ )

Figure 2 a, The dependence of the intensity of the F 7037 Å line on discharge current ( $P_{He} = 12 \text{ mm Hg}$ )

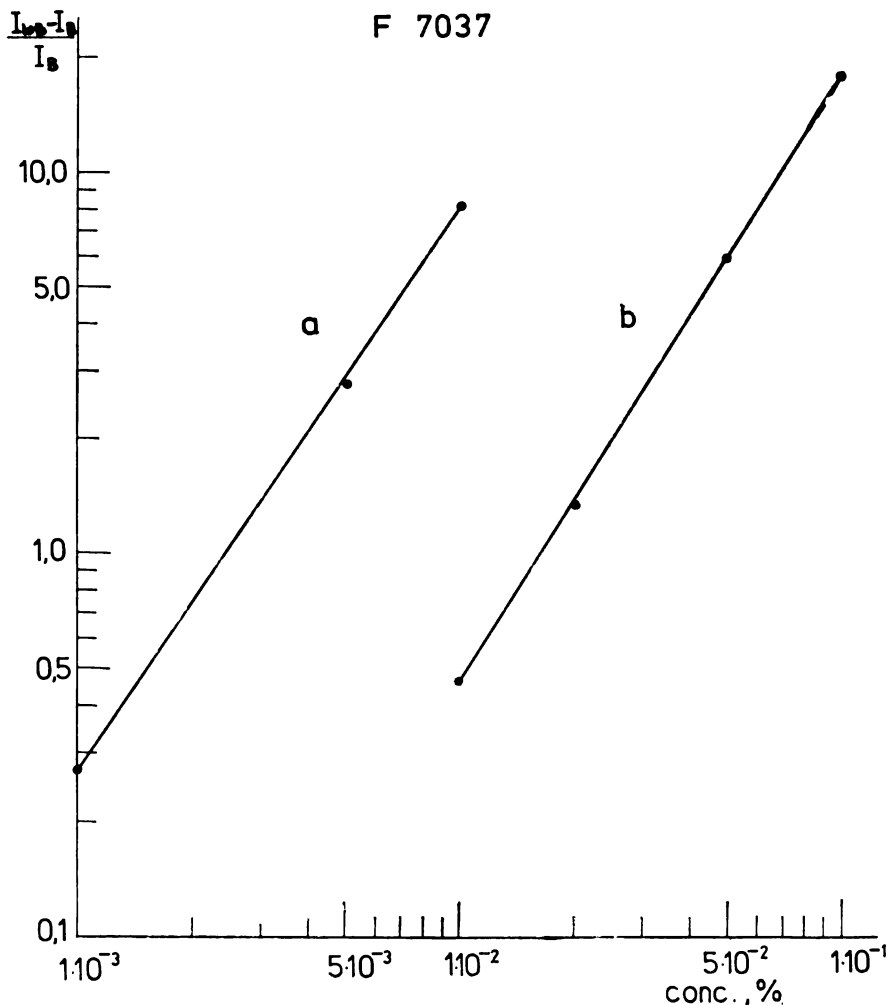
b, The dependence of the intensity of the F 7037 Å line on helium carrier gas pressure ( $i = 200 \text{ mA}$ )

струје пражења интензитет линије флуора расте. Са већим струјама од 400 mA нисмо радили пошто се материјал катоде — гвожђе топи.

За дате катодне димензије, да би се добило стабилно пражење, притисак носећег гаса се може варирати у релативно уским границама које су реда величине неколико mm Hg. Запазили смо да порастом притиска носећег гаса интензитет емитованих флуорових линија расте. Испитали смо ову зависност за интервал притисака од 4 до 12 mm Hg. Из криве дате на сл. 2b се види да је при датим условима најповољније радити при 12 mm Hg хелијума.

## РЕЗУЛТАТИ

Користећи оптималне услове пражњења, тј. струју од 400 mA и притисак носећег гаса хелијума 12 mm Hg, снимљена је зависност интензитета линија од концентрације елемента у узорку. Аналитичке криве за одређивање флуора у  $U_3O_8$  у концентрационом интервалу од  $1 \times 10^{-3}$



Слика 3 — Аналитичке криве за одређивање флуора из  $U_3O_8$  основе  
 а, Крива добијена снимањем на хиперсензибилисануј плочи Kodak II-N  
 б, Крива добијена снимањем на плочи Kodak II-N без претходне хиперсензибили-  
 зације

Figure 3 — Analytical curves for the determination of fluorine in  $U_3O_8$  matrix  
 а, The curve obtained by using hypersensitized emulsion  
 б, The curve obtained without emulsion hypersensitization

до  $1 \times 10^{-1}\%$  F/U по линији F 7037 Å дате су на сл. 3. Аналитичке криве дате су у билогаритамском систему тако што су на ординатну осу наошане вредности односа интензитета аналитичке линије флуора са позадинским зацрњењем умањене за интензитет позадинског зацрњења, према интензитету позадинског зацрњења, док су на апсцисну осу наошане вредности концентрације флуора у процентима. На сл. 3б дата је аналитичка крива за одређивање флуора по линији 7037 Å у концентрационом интервалу од  $1 \times 10^{-2}$  до  $1 \times 10^{-1}\%$  F/U. Спектри су снимани на фото-плочи Kodak II-N. Коришћењем хиперсензибилисане плоче у разблаженом раствору амонијака, аналитичка крива за исту линију F 7037 Å помера се за једну потенциу ниже што је дато на сл. 3а.

Као мерило прецизности резултата израчунат је коефицијенат варијације који износи  $\pm 15\%$  за концентрацију флуора од  $1 \times 10^{-2}\%$ .

#### ИЗВОД

За одређивање флуора у урану и његовим оксидима коришћен је спектрохемијски ексцитациони извор који ради при сниженом притиску — цев за пражњење са цилиндричном катодом. За спектрално разлагање употребљен је дифракциони Eagle 3m спектрограф са решетком од 600 *n/mm* и први ред. Испитана је зависност интензитета спектралних линија флуора од притиска носећег гаса хелијума, од струје пражњења и материјала катоде. Коришћене су аналитичке линије флуора у видљивој области спектра за концентрациони интервал од  $1 \times 10^{-3}$  до  $1 \times 10^{-1}\%$  F/U.

Институт „Борис Кидрич” — Винча,  
Лабораторија за физичку хемију,  
11001 Београд.

#### ABSTRACT

### A SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF FLUORINE IN URANIUM AND ITS OXIDES USING A DISCHARGE TUBE WITH A HOLLOW CATHODE

by

JELENA S. MATIĆ-DOBROSAVLJEVIĆ

A spectrochemical method using a discharge tube with a hollow cathode as an excitation source for determination of fluorine in uranium and its oxides is described. For spectral decomposition use was made of a 3 meter Eagle mounting spectrograph with a 600 grooves/mm grating in the first order. The influence of carrier gas pressure, discharge current and cathode material on the spectral line intensities of fluorine was studied. The analytical lines of fluorine in the visible region were used over the concentration range  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-1}$  p.c. F/U.

Department of Physical Chemistry  
The Boris Kidrič Institute  
11001 Belgrade

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Clark, G. L.*, Encyclopedia of Spectroscopy, Reinhold Publ., New York, 1960, str. 230
2. *Campbell, J. S.*, Z. Physik, **84**, 393 (1933)
3. *Eddle, B.*, Z. Physik, **98**, 445 (1936)
4. *McNally, J. R., Harrison, G. R. and Rowe, E.*, J. Opt. Soc. Am., **37**, 93 (1947)
5. *Чайка, М. П.*, Оптика и спектроскопия, **2**, 421 (1957)
6. *Коровин, Ю. И.*, Ж. аналит. химии, **15**, 618 (1960)
7. *Коровин, Ю. И.*, Заводская лаб., **31**, 45 (1965)
8. *Березин, И. А.*, Заводская лаб., **27**, 859 (1961)
9. *Karyakin, A. V., Savinova, E. N. and Zakharov, E. A.*, Proc. XV. Coll. Spectros. Intern., Madrid, 1969, Vol. IV, str. 197
10. *Matić, J. S. and Pešić, D. S.*, Rev. Roumaine Chem., **10**, 733 (1965)
11. *Matić, J. S. and Pešić, D. S.*, Appl. Spectry., **22**, 63 (1968)

## A CARBON-AIR ELECTRODE FOR METAL-AIR BATTERIES AND FUEL CELLS

by

DRAGUTIN M. DRAŽIĆ, LAZAR Ž. VORKAPIĆ and RADOSLAV R. ADŽIĆ

### INTRODUCTION

One of the few essential difficulties which metal-air battery and fuel cell technology has to overcome is the lack of efficient and cheap oxygen reduction electrocatalyst. In alkaline solutions at room temperature very good results were obtained with silver and Raney-silver electrodes (1). Porous nickel electrodes with an addition of silver as the catalyst also provided a good performance (2). However, the weight of metal electrodes decreases considerably the specific power density of such batteries so that most of the recent research has been devoted to the use of light and cheap materials such as active carbon (4—8) and various plastics (9).

To increase the electrochemical activity of active carbon it was treated in various ways (7, 8) and various catalysts were added, e.g. silver (4, 5, 9), platinum (9), nickel, gold, copper and spinels (6). The use of noble metals affects the price of such electrodes considerably, so that the added amount of such metals should be either extremely small or reduced to zero. The problem of the positive electrode becomes even more complicated when not very cheap pure oxygen should be replaced by air.

In the present work the results obtained with carbon-air electrodes with natural convection of air are presented.

### EXPERIMENTAL

The active carbon used for electrode manufacturing was of the GM Type (Miloie Zakić Factory, Kruševac — Yugoslavia), ground and sieved to 80—120 *microns* fraction, and treated by a method described elsewhere (7,8) to obtain a surface area higher than 1500 *m*<sup>2</sup>/*g*. Such carbon powder was either impregnated with silver to obtain 30 *mg Ag/cm*<sup>2</sup> of the geometric electrode surface, or was used without the catalyst. The method of catalyst impregnation was based on chemical reduction of silver nitrate and was described in a previous paper (8). The catalyzed or non-catalyzed active carbon powder was mixed with teflon emulsion (Du Pont, TEF 30, 20% wt.). For the experiments described here, electrodes were obtained by pressing this carbon mixture, polyethylene powder (80—125 *microns* fraction, Dow Chemical-England), and a nickel plated iron gauze, into a sandwich with a polyethylene layer 0.5, 0.9 or 1.2 *mm* thick on one side and a 0.7 *mm* carbon layer on the other side of the gauze. The electrodes were of a rectangular form of 65 × 43 *mm*. Two of such electrodes were cemented at the edges (a strip 5 *mm* wide) to the electrode

frame made of Lucite with carbon layers outwards. The final form of the electrode is shown in Fig. 1. The electrodes were tested electrochemically in a thermoregulated cell with two platinum wire auxiliary electrodes on each side of the carbon electrode, the cell being filled with 20% (wt) NaOH. The electrode was polarized cathodically by means of an

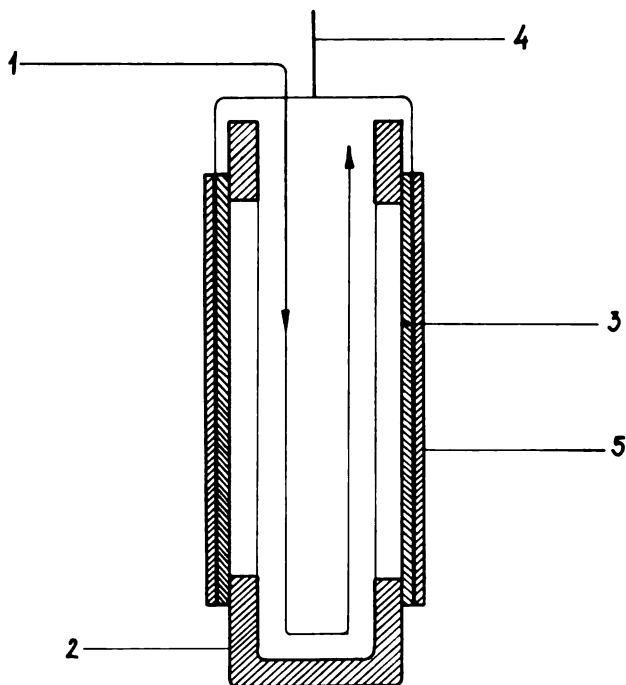


Fig. 1. Cross-section of the carbon-air electrode. 1) free access of air; 2) Lucite frame; 3) polyethylene layer; 4) current collector; 5) carbon layer.

external constant d.c. current device with different current densities, while the electrode potentials were measured with respect to a large surface zinc electrode in the same electrolyte. All the potentials were recalculated to the standard hydrogen potential scale (SHS), taking zinc electrode potential to be  $-1.340 V$  on SHS, as determined experimentally by frequent checking with a saturated calomel electrode. The potentials were not corrected for IR drop.

## RESULTS AND DISCUSSION

The electrode material used in these experiments was the same carbon powder as that used in our previous experiments with powder electrodes and oxygen (1, 2). The results obtained in previous experiments are plotted on curve *a* in Fig. 2. for comparison. Curve *b* and *c* in the same graph represent the polarization curves for carbon electrodes prepared by the above given method, fed with oxygen or air, respectively. The thickness of the polyethylene layer for these electrodes was  $0.9 mm$ , and pressing force  $90 kg/cm^2$ . The electrolyte was maintained at  $40^\circ C$  by a thermostat. Oxygen or air were forced to pass through the gas chamber by covering the slit on the electrode with a suitable cover with the gas inlet and outlet tubes. Since they were wide enough, the gas overpressure inside the chamber was

practically zero. As is seen from Fig. 2. the difference between the two types of electrodes fed with oxygen (curves *a* and *b*) is very small. However, when oxygen was replaced by air, the difference was very large. The powder electrode with air had very poor electrochemical characteristics, being unable to sustain  $30 \text{ mA/cm}^2$  in permanent operation (curve *d*). The presently used type of carbon electrode showed much smaller difference when oxygen was

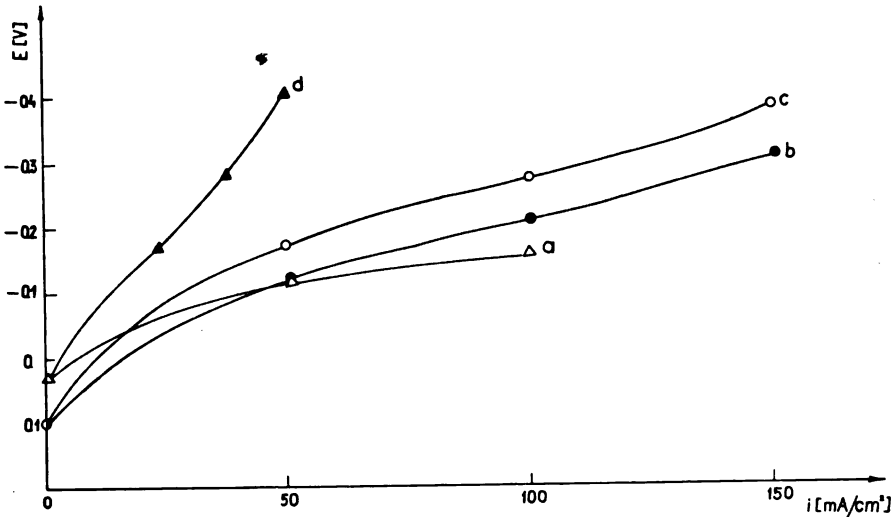


Fig. 2. Cathodic polarization curves for oxygen reduction: a) powder carbon electrode fed with  $O_2$  (ref 2); b) present carbon electrode fed with  $O_2$ ; c) present carbon electrode fed with air; d) powder carbon electrode fed with air.

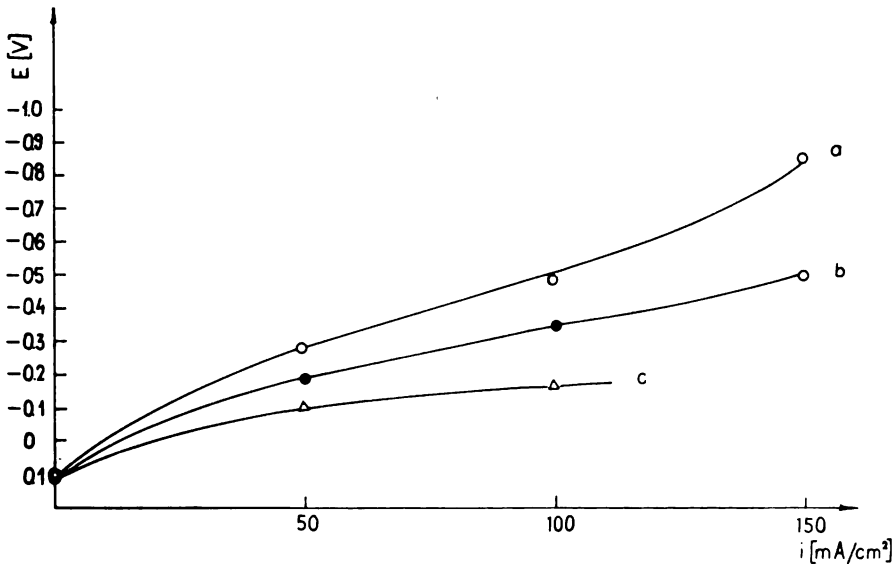


Fig. 3. Cathodic polarization curves for carbon-air electrodes with different polyethylene layer thicknesses: a) 1.2 mm; b) 0.9 mm; c) 0.5 mm.



replaced by air (compare curves *b* and *c*). Much better communication of air through polyethylene layer in this type of electrode obviously removes the accumulated nitrogen from the porous system. This feature of these electrodes seems to be of great practical interest.

Three polarization curves are presented in Fig. 3. for the electrodes with three thicknesses of polyethylene layer (1.2, 0.9 and 0.5 mm). The decrease of polyethylene layer thickness obviously improves the electrode performance. All the electrodes worked with natural convection of air through the slit, at 25°C. As was to be expected, increase in temperature decreases the electrode polarization, as shown in Fig. 4., but this effect is not very large.

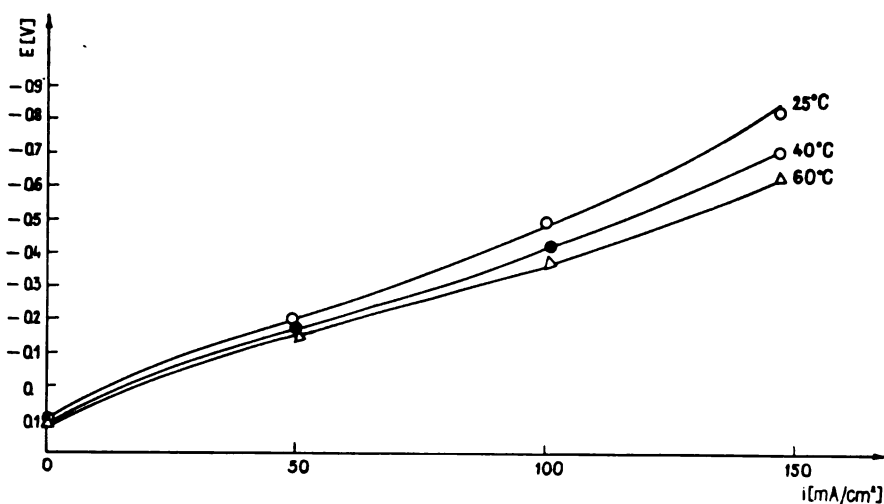


Fig. 4. Cathodic polarization curves for carbon-air electrodes at different temperatures.

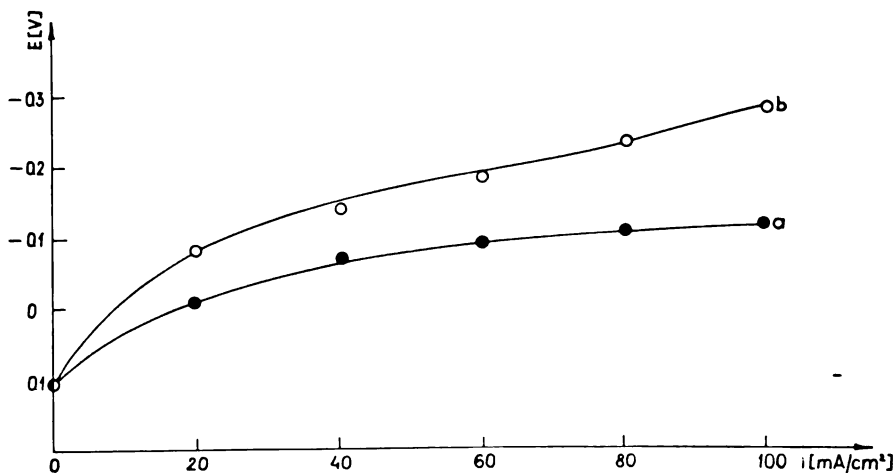


Fig. 5. Cathodic polarization curves for carbon-air electrodes: a) with 30 mg Ag/cm<sup>2</sup>; b) without any catalyst added.

The best results were obtained with the electrode having a polyethylene layer 0.9 mm thick, and carbon activated with 30 mg Ag/cm<sup>2</sup> (Fig. 5, curve a). However, these electrodes can be used even without addition of silver as the catalyst, as exemplified by curve b. Even though the polarization of the silver catalyzed carbon air electrode was lower than for the non-catalyzed, the difference was much smaller than expected, so that for the large scale use of carbon electrodes, it does not seem economically justified to catalyze the electrodes with silver, as is usually done.

In a long-run test with 8 hours daily working periods at a current density of 40 mA/cm<sup>2</sup> the activity of electrodes was practically the same for the tested 800 operating hours, with an average increase of polarization for 5 tested electrodes by ca. 30 mV.

Since the operating life of the electrodes might be affected by the accumulation of carbonate from CO<sub>2</sub> or by the accumulation of zincate ions of the electrode if to be used in zinc-air batteries, the activity of the electrodes in pure 10 N KOH solution and in zincate saturated 10 N KOH, and also in 10 N KOH with various amounts of carbonate added, were compared.

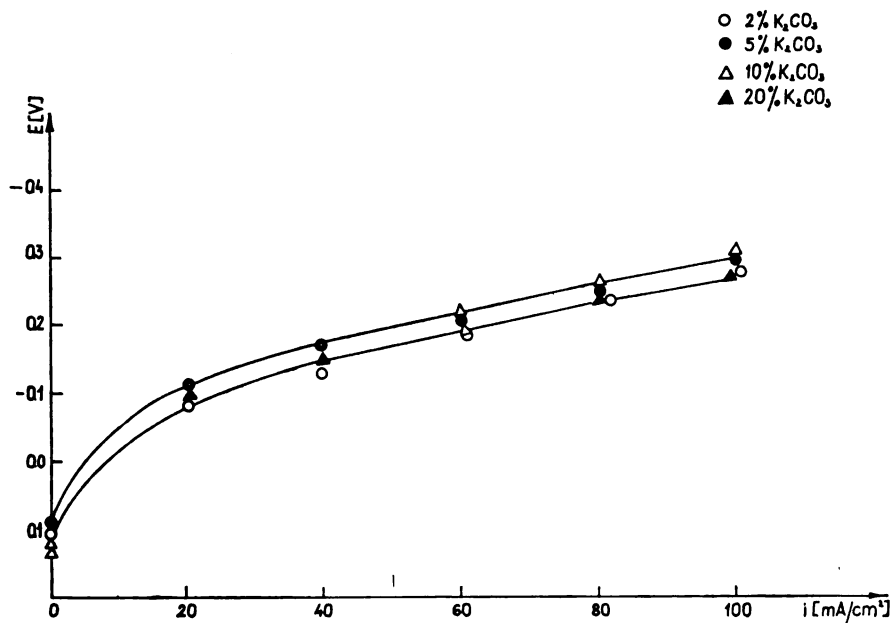


Fig. 6. Cathodic polarization curves for carbon-air electrodes in 10 M KOH with various amounts of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> added.

No effect of zincate ions was observed. Fig. 6. presents the points on the polarization curves obtained in hydroxide containing various amounts of carbonate. Even with 20% (wt). of carbonate the effect amounts only to about 30 mV of increased polarization, which can be considered as negligible.

## SUMMARY

Carbon powder with a very high surface area (more than  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was used for preparing a pocket type carbon-air electrode with free access of air. The rectangular electrode was made of two double layer electrodes on each side, with a gap in between, and a slit for connection with the surrounding air. The double layer electrodes were  $1.2 \text{ mm}$  thick with a  $0.7 \text{ mm}$  activated carbon layer and a  $0.5 \text{ mm}$  polyethylene powder layer pressed onto a nickel plated iron gauze. Impregnation of carbon powder with  $30 \text{ mg Ag/cm}^2$  gave an electrode with good activity even after 800 hours of operation. However, even without any catalyst added, the carbon-air electrode had sufficient activity for practical application in fuel cell or zinc-air batteries.

Institute of Chemistry,  
Technology and Metallurgy, and  
Faculty of Technology  
and Metallurgy, Beograd

Received, January 25, 1973

## ИЗВОД

УГЉЕНЕ ВАЗДУШНЕ ЕЛЕКТРОДЕ ЗА МЕТАЛ-ВАЗДУХ  
БАТЕРИЈЕ И ГАЛВАНСКЕ ГОРИВНЕ СПРЕГОВЕ

од

ДРАГУТИНА М. ДРАЖИЋА, ЛАЗАРА Ж. ВОРКАПИЋА  
и РАДОСЛАВА Р. АЦИЋА

Активни угљени прах велике специфичне површине (више од  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) коришћен је за израду џепног типа угљене ваздушне електроде са слободним доступом ваздуха. Четвороугласта електрода начињена је од две двослојне електроде са међупростором између и прорезом за слободан доступ ваздуха. Двослојна електрода била је дебела  $1,2 \text{ mm}$ , са  $0,7 \text{ mm}$  дебелим угљеним слојем и  $0,5 \text{ mm}$  дебелим полиетиленским порозним слојем напресованим на никловану гвоздену мрежицу.

Импрегнисање угља са  $30 \text{ mg Ag/cm}^2$  давало је електроде добре активности и после 800 часова рада. Међутим, и без додатака икаквог катализатора угљена ваздушна електрода имала је довољну активност за практичну примену у галванским горивним спреговима или цинк-ваздух батеријама.

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

Примљено, 25 јануара 1973

## REFERENCES

1. *Filshih, V.*, *Toplivnye elementy*, Mir, Moskva, 1968, 136—144
2. *Spahrnier, H. D.*, *Power Sources* 1966, paper 27, Brighton 1966
3. *Yeager, E.*, Technical report 12, Western reserve University, Cleveland, (1960)
4. *Anurova, I. A., Daniel-Bek, S. R.*, *Sbornik rabot po khim. ist. toka*, Lenjingrad, Energiya, 1968, vip. 3, 163—167
5. *Vic, R., Grechier, A.*, *Les piles à combustible*, Edition technip, Paris, 1965, 264—278
6. *Kordesh, K. V.*, in "Handbook of Fuel Cell Technology", Carl Berger ed., Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1968, 368—418
7. *Dražić, D. M., Adžić, R. R.*, *Electrochim. Acta*, **14**, 405, (1969)
8. *Dražić, D. M., Adžić, R. R.*, *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, **34**, 203 (1969)
9. *Moos, A. M.*, Swiss pat. 458 458, 1968



## ЕЛЕКТРОЛИТИЧКА РАФИНАЦИЈА КАДМИЈУМА ПРИМЕНОМ АМАЛГАМНИХ БИПОЛАРНИХ ЕЛЕКТРОДА

од

РАДА М. ЋОСОВИЋА и ДРАГИЦЕ Н. ЂУРКОВИЋ

Развитак савремене науке и технике нераздвојно је повезан са употребом материјала високе чистоће, чије је добивање скопчано са великим технолошким тешкоћама. Постојеће технолошке шеме су често компликоване, састоје се из великог броја различитих операција и самим тим су мало продуктивне. Због тога, данас у свету постоји велики интерес за проналажење и развијање нових, једноставнијих и економичнијих метода.

Електролиза са амалгамним биполарним електродама је једна од најперспективнијих метода за добивање низа метала високе чистоће (индијума, талијума, кадмијума, цинка, олова, калаја, живе и др). Одликује се високом селективношћу и омогућује да се са мало труда добију метали са сумом примеса мањом од  $1 \times 10^{-4}\%$  (1—4).

Високу селективност, у односу на електролизу са чврстим електродама, омогућава јој далеко већа брзина дифузије у течним електродама-амалгаму, која може бити и до милијарду пута већа него у чврстом стању, као и неке особине потенцијала разблажених амалгама на додирној површини са електролитом: — одређеност потенцијала најмање племенитом компонентом, спонтано дешавање оних реакција које чине потенцијал амалгама позитивнијим и неучествовање амалгама у реакцији која не мења његов потенцијал (4).

Иако је електролиза са амалгамним биполарним електродама погодна метода за пречишћавање кадмијума, а истовремено постоје потребе за кадмијумом високе чистоће, према доступној литератури мали број истраживача се бавио овим проблемом. Као најважније радове из ове области треба поменути радове *Козин-а* и сарадника (5-7), који се односе на проучавање електрохемијског понашања кадмијума и његових примеса у процесу оксидо-редукције на живиним и амалгамним електродама, у хлоридним, сулфатним и перхлоратним електролитима. Као резултат тих испитивања предложен је четворостепени поступак електролизе из комбинованог сумпорнокиiselог-перхлоратног електролита применом амалгамне аноде и три биполарне амалгамне електроде. При анодној густини струје од  $400\text{--}500 \text{ A/m}^2$  добивен је производ, који је после преталапања у вакууму садржао  $99,99997\%$  Cd.

Други рад односи се на поступак за издвајање кадмијума из полупродуката производње цинка, који су разрадили *Binetti* и *Vaschetti* (8). По овом поступку кадмијум се из раствора издваја у облику амалгама

фазном изменом са цинкаамалгамом. Добивени амалгам, са 5—6% Cd, разлаже се електролизом у кадама са обртним оловним диск-анодама и алуминијумским катодама, при катодној густини струје  $300 \text{ A/m}^2$ . Електролит је сумпорно кисели раствор кадмијумсулфата. Овај поступак, међутим, не даје производ чистији од 99,99% Cd.

Циљ овог рада је био да се испита могућност пречишћавања кадмијума до степена чистоће 5—6 деветки, електролизом у четвороћелијском електролизеру са амалгамном анодом и амалгамним биполарним електродама, из киселог сулфатног електролита. Јер, на основу анодних и катодних поларизационих кривих амалгама кадмијума и његових примеса у киселом сулфатном електролиту (5), може се очекивати да ће се применом амалгамних биполарних електрода кадмијум успешно пречишћавати како од неплеменитијих: цинка, галијума, мангана, тако и од племенитијих метала примеса: олова, бакра, калаја и др.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

### Метод рада

Електролизер у коме су извођени опити израђен је од плексистакла. Састоји се од четири ћелије, са амалгамном анодом у првој и чврстом катодом од тантала у четвртој ћелији, између којих су каскадно распоређене три амалгамне биполарне електроде. Извор струје прикључује се само на крајње електроде — аноду и катоду. Биполарност амалгамних електрода остварује се помоћу полупреграда које су уроњене у амалгам, (али не допиру до дна) и деле га на два једнака дела, онемогућавајући мешање електролита једне ћелије са електролитом друге (види слику 1). Свака ћелија снабдевена је механичком мешалицом за мешање амалгама и електролита сваког посебно.

Принципијелна шема пречишћавања у овом типу електролизера приказана је на слици 2. Сходно напред изнетим особинама потенцијала разблажених амалгама врши се расподела примеса између амалгамних електрода и електролита. Са аноде у електролит прелазе прво неплеменитије металне примесе, затим основни метал и део племенитијих металних примеса. Процеси на катоди дешавају се обрнутим редом: прво се издвајају металне примесе племенитије од основног метала, затим основни метал, и на крају мали део неплеменитијих примеса. У следећим ћелијама овај процес се понавља, при чему са основним металом „путује“ све мања количина обеју примеса, док на крају не остане само основни метал.

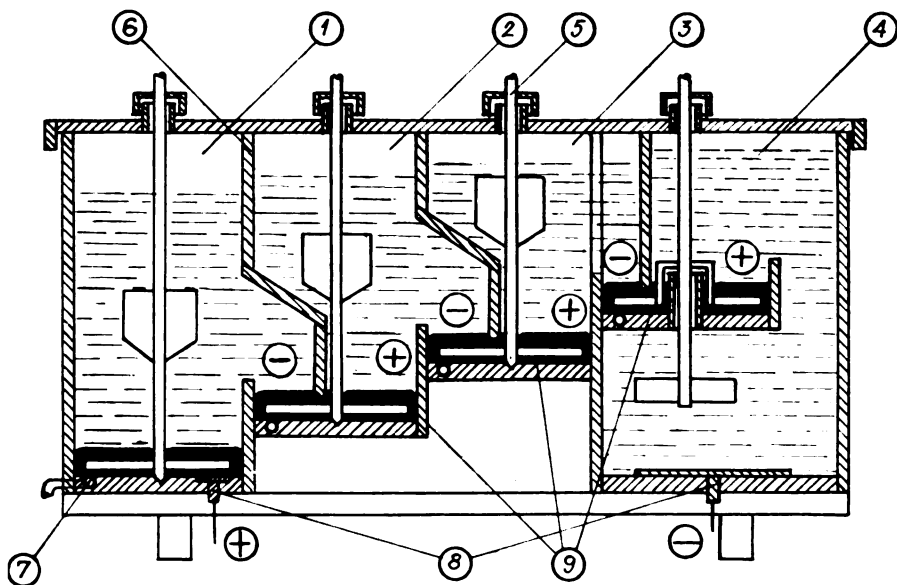
Као сирови метал употребљен је гранулисани кадмијум са следећим садржајем примеса израженим у ppm: 7,1 Cu; 0,78 Fe; 12,0 Ag; 21,5 Bi; 0,5 Ni; 100 Pb. При избору сировог метала вођено је рачуна о услову да мора бити минималне чистоће око 99,95% основног метала да би могао бити успешно пречишћен електролизом са амалгамним биполарним електродама.

Електролит и амалгам за све ћелије припремани су од сировог кадмијума напред датог квалитета. За припрему електролита употребљавана је сумпорна киселина ра. и бидестилована вода. Концентрација кадмијума у електролиту износила је  $60 \text{ g Cd/l}$ , а концентрација слободне сумпорне киселине око  $100 \text{ g/l}$ .

Амалгам је припреман растварањем кадмијума у живи на собној температури.

Концентрација кадмијума у амалгаму аноде износила је на почетку електролизе 6 ат-%, а на крају 1—1,5 ат-% Cd. У амалгаму биполарних електрода износила је 2,5 ат-% Cd. У току опита и електролит и амалгам мешани су механичким мешалицама чија је брзина обртања износила  $64 \text{ ob/min}$ .

Електролиза је извођена на собној температури, уз контролу потенцијала аноде. Уједно, на овај начин мерено је и осиромашење аноде на кадмијуму, јер је потенцијал амалгама при сталној концентрацији електролита зависан само од концентрације амалгама (3).



Слика 1 Figure

Четвороћелијски електролизер са биполарним амалгамним електродама  
Four-stage electrolytic cell with bipolar amalgam electrodes

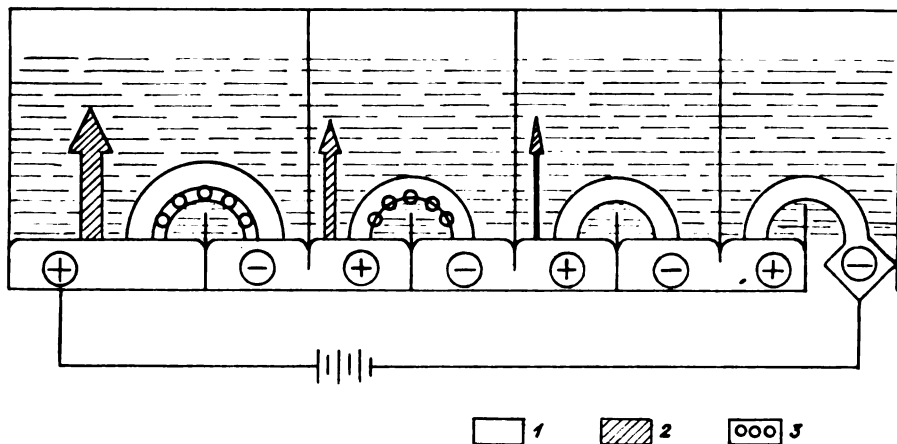
- |                                  |                              |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1. Прва ћелија                   | — First stage                |
| 2. Друга ћелија                  | — Second stage               |
| 3. Трећа ћелија                  | — Third stage                |
| 4. Четврта ћелија                | — Fourth stage               |
| 5. Мешалица                      | — Stirrer                    |
| 6. Полупреграда                  | — Semipartition              |
| 7. Славина                       | — Valve                      |
| 8. Прикључак за извор струје     | — Power source terminals     |
| 9. Амалгамне биполарне електроде | — Amalgam bipolar electrodes |

Кадмијум се на чврстој катоди издваја у облику сунђера, а по ивицама у облику дендрита. Лако се скида са катодe. Испиран је бидестилованом водом и алкохолом и сушен на ваздуху на температури око 40°C. Садржај примеса у њему одређиван је спектрографски.

После формирања електролизера електролиза је вођена при анодној густини струје сса 35 A/m<sup>2</sup> и катодној густини 95—100 A/m<sup>2</sup>, у циљу да се успостави равнотежна расподела примеса између електролита и електрода, те да се на тај начин електролит и амалгам биполарних електрода очисти од присутних примеса. Издвојени метал одбациван је, јер је садржао пуно бакра, сребра, бизмута и олова — оних примеса којих има доста у металу од кога је припреман електролит и амалгам. Овај процес вођен је до добивања катодног талога са сумом примеса мањом од 10 ppm (види таблицу II, опит бр. 1). После тога, извођени су опити при различитим анодним и катодним густинама струје, у циљу испитивања оптималних параметара електролизе. Пре почетка сваког од ових опита амалгаму аноде додавана је нова количина сировог метала да би почетни услови били једнаки за све опите.

Анодна густина струје мењана је од 35—450 A/m<sup>2</sup>, а катодна од 95—450 A/m<sup>2</sup>. Експерименти са већим густинама струје нису могли бити изведени јер је долазило до осетног повећања температуре електролита.





Слика 2 Figure

Принцип пречишћавања метала у електролизеру са биполарним амалгамним електродама

The principle of refinement of metals in the electrolytic cell with bipolar amalgam electrodes

1. Метал који се рафинише — The metal to be refined
2. Неплеменитије металне примесе — Less noble metallic impurities
3. Племенитије металне примесе — More noble metallic impurities

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Услови и резултати изведених експеримената приказани су у таблицама I и II.

На основу података приказаних у табlici I може се закључити да је искоришћење струје независно од катодне густине струје у границама од 100—250  $A/m^2$  и да је врло велико — износи 99—100%.

ТАБЛИЦА I TABLE

Експериментални услови електролитичке рафинације кадмијума применом амалгамних биполарних електрода.

Experimental data on electrolytic refinement of cadmium using amalgam bipolar electrodes

Ред. број No.	Анодна густина струје $A/m^2$ Anodic current density $A/m^2$	Катодна густина струје $A/m^2$ Cathodic current density, $A/m^2$	Катодно искоришћење струје, % Cathodic current efficiency, %
1	34—36	98—100	100
2	95—100	95—100	100
3	95—100	190—200	98,8
4	95—100	280—300	99,1
5	190—200	280—300	100
6	290—300	280—300	100
7	430—450	430—450	99,1

Анализом садржаја примеса (таблица II), може се уочити да он углавном не зависи од анодне густине струје у границама од 35—450  $A/m^2$ . Нешто већи садржај бакра у катодним талозима добивеним при анодној густини од сса 100  $A/m^2$ , вероватно је последица још неустостављене равнотежне расподеле бакра између биполарних електрода и електролита.

ТАБЛИЦА II TABLE

Садржај примеса у катодном талогу кадмијума  
Impurities content of electrodeposited cadmium

Број опита Run	Садржај примеса, ppm — Impurities content, ppm						
	Cu	Fe	Ag	Bi	Ni	Pb	Sb
1	2,75	1,01	0,76	2,65	<0,3	1,02	<1
2	1,60	0,79	0,39	0,24	<0,3	0,61	<1
3	1,15	1,10	0,44	0,32	<0,3	0,50	<1
4	0,52	0,61	0,21	0,26	0,11	0,95	<1
5	0,20	0,51	0,06	0,05	0,05	0,75	<1
6	0,17	1,10	0,07	0,05	0,06	0,60	<1
7	0,45	0,90	0,14	0,05	0,08	0,60	<1

Према појединачном садржају примеса у катодном кадмијуму, може се констатовати да се постиже нарочито висок степен отстрањења олова кога у улазу има више од 100 ppm, а затим и бизмута, сребра и бакра.

Просечан степен отстрањења појединих примеса изражен односом концентрација примеса у сировом металу и катодном талогу, за опите од броја 2—7, износи: 8,3 за *Cu*, 54,5 за *Ag*, 60,6 за *Bi*, 149,2 за *Pb*. Укупан степен отстрањења примеса износи просечно 35.

Нема сумње да су дате вредности степена отстрањења релативне, али оне илуструју изванредно велику селективност амалгамне електролизе као методе за рафинацију метала.

Садржај олова се смањује за више од 100 ppm колико га има у сировом кадмијуму на око 0,60 ppm у рафинату; бизмута са 21,5 на 0,05—0,03 ppm; сребра са 12 на 0,06—0,04 ppm; бакра са 7,1 на 0,2—0,5 ppm, док садржај гвожђа од 0,78 ppm остаје мање више непромењен. Изгледа да садржај гвожђа зависи од обезбеђења превентивних услова у току електролизе, а и у току аналитичког третирања.

Просечан садржај укупних примеса у катодном талогу кадмијума добивеном при анодној густини струје од 100—450  $A/m^2$  (опит 2—7) износи сса 4 ppm, док исти рачунат само за опите изведене при анодној густини струје од 200—450  $A/m^2$  и катодној од 300—450  $A/m^2$ , (опит 5—7), износи сса 3 ppm. На основу ових података може се констатовати да катодни талог садржи од 99,9996—99,9997% Cd што претставља веома задовољавајући степен чистоће. Није искључено да би се обезбеђењем свих превентивних услова у току електролизе, почев од чистоће

електролита у задње три ћелије и амалгама за биполарне електроде (ови треба да буду припремљени од високо чистог метала) (1), па до чистоће и изолованости просторије, заштитних комора итд., могао добити још чистији производ.

С обзиром на постигнути степен чистоће кадмијума и на његову независност од анодне густине струје, као и на независност искоришћења струје од катодне густине, као оптимална вредност анодне густине струје може се предложити вредност од 400—450  $A/m^2$ . Вредност катодне густине струје у области од 450  $A/m^2$  није од битног значаја јер је она иначе дефинисана само у почетку електролизе а неизвесна је у току процеса будући да се кадмијум издваја на катоди у облику сунђера и крупних кристала.

#### ИЗВОД

Испитивани су услови за пречишћавање кадмијума чистоће 99,98% Cd електролизом до високог степена чистоће у четвороћелијском електролизеру са амалгамним биполарним електродама. Анода је била кадмијумамалгам припремљен растварањем сировог кадмијума у бидестилованој живи. Амалгам за биполарне електроде припремљен је на исти начин. Кадмијум је издвајан на катоди од тантала из сумпорно-киселог раствора кадмијум сулфата.

Испитиван је утицај анодне и катодне густине струје на чистоћу катодног талога кадмијума у границама од 35—450  $A/m^2$  и 100—450  $A/m^2$  респективно, као и зависност искоришћења струје од катодне густине. Метални кадмијум добивен при оптималним условима садржао је више од 99,9995% Cd.

Институт за технологију нуклеарних  
и других минералних сировина  
Београд

Примљено, 11 маја 1972.

#### ABSTRACT

### ELECTROLYTIC REFINING OF CADMIUM USING AMALGAM BIPOLAR ELECTRODES

by

RADE M. ĆOSOVIĆ and DRAGICA N. ĐURKOVIĆ

The conditions were investigated for refining of cadmium of a purity of 99.98% Cd to high purity grade by electrolysis using amalgam bipolar electrodes in a four-stage electrolytic cell. The anode was a cadmium amalgam prepared by dissolving raw cadmium in bidistilled mercury. The amalgam for bipolar electrodes was prepared in the same way. Cadmium was electrodeposited on a tantalum cathode from a cadmium sulphate solution which contained free sulphuric acid.

The influence of anodic and cathodic current density on the purity of the deposit was studied over the range of 35—450  $A/m^2$  and 100—450  $A/m^2$  respectively. The dependence of cathodic current efficiency on the cathodic current density was also investigated. The deposit obtained under optimal conditions contained more than 99.9995% Cd.

Institute for Technology of Nuclear  
and other Mineral Raw Materials  
Belgrade.

Received May 11, 1972

#### LITERATURA

1. Козин, Л. Ф., Физико-химические основы амальгамной металлургии, АН КазССР, Алма-Ата, 1964, стр. 227—350.
2. Козин, Л. Ф., Замулукин, А. Т., и др., Труды ИХН АН КазССР 18, 49, (1967).
3. Eger, G., Handbuch der Technischen Elektrochemie, Tom I, deo I, 2. izdanje, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1961, str. 592—688.
4. Нohn, Н., Research, 3, 407, (1950)
5. Козин, Л. Ф., Ергенбаева, М. И., и др., Производ. сили Южного Казахстана, 2, 228, (1966)
6. Козин, Л. Ф., Бухман, С. П., и др., Производ. сили Южного Казахстана, 2, 147, (1966).
7. Козловскиј, М. Т., Бухман, С. П., и др. Труды ИХН АН КазССР, 18, 32, (1967).
8. Binetti, S., Vaschetti, A., La Metallurgia Ital., 50, 1, (1958).



## ЗОНАЛНО ТОПЉЕЊЕ БИЗМУТА

од

ДРАГИЦЕ Н. БУРКОВИЋ, СРБОБРАНА М. ПЕТРОВИЋА  
и РАДА М. БОСОВИЋА

### УВОД

Непосредни циљ овог рада је одређивање коефицијената расподеле примеса при зоналном топљењу топионичког бизмута домаће производње. Резултати овог рада треба да послуже сагледавању могућности за добијање високочистог бизмута.

Према спектрографској анализи (таблица I), основне примесе у топионичком бизмуту су: олово, сребро, никл и бакар. Садржај ова четири елемента у односу на укупан садржај примеса износи више од 98%.

ТАБЛИЦА I — TABLEAU

Садржај нечистоћа у бизмуту  
Teneurs en impuretés du Bismuth

Fe	0,25 ppm
Mn	<0,1
Al	<0,5
Mn	0,18
Zn	<1
Pb	440
Ni	6,5
V	<0,1
Sb	<0,2
Cd	<0,25
Cr	<1
Sn	<0,1
In	<0,1
Ag	64
Cu	3,0

Отстрањивање примеса методом зоналног топљења могуће је само у случају постојања разлике између растворљивости ових у чврстој и течной фази основног метала.

Анализом бинарних дијаграма стања (1) „бизмут-примеса” може се предвидети понашање већине примеса у процесу зоналног топљења.

У течном стању бизмут раствара сребро што значи да ће оно у процесу зоналног топљења врло ефикасно пратити течну зону и концентрисати се на крај ингота.

Бакар и никл се само незнатно растварају у чврстом бизмуту док је њихова растворљивост у течном бизмуту потпуна. Овакав однос растворљивости указује да и у случају ова два елемента треба очекивати ефикасно концентрисање на крај ингота, мада у нешто мањем обиму него код сребра.

Олово се раствара и у течном и у чврстом бизмуту, у течном неограничено у чврстом око 0,5%, тако да ће се при зоналној рафинацији и оно концентрисати на крај ингота мада у знатно мањој мери и од сребра и од бакра и никла.

Код планирања опита и избора параметара топљења руководили смо се првенствено специфичностима најзаступљенијих примеса. Обзиром на ефикасно одстрањивање сребра, бакра и никла, а вероватно, за мање брзине кретања зоне и олова, за обраду експерименталних података изабрана је метода Ш. И. Пеизулајева и сарадника (2). Ова метода је погодна зато што је за добијање слике о извршеној расподели после зоналног топљења довољно одредити садржаје примеса реда величине полазног садржаја (околина „прелазне тачке”\*) а за математичку обраду добијених података може се користити једначина за бесконачну расподелу, како су то показали Marshall и Braun (2). Наиме, „прелазна тачка” достиже приближно исти положај као у бесконачној расподели већ после релативно малог броја провлака, у колико одређивани коефицијент расподеле није већи од 0,9. Одређивање коефицијената расподеле мањих од 0,2 скопчано је пак, са великом грешком одређивања. Међутим, најчешћи случај одређивања коефицијената расподеле управо и лежи у горњим границама.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Зонална топљења су извођена на хоризонталној апаратури са фиксним електроотпорним прстеном. У циљу спречавања оксидације бизмута и примеса вршена је следећа припрема ингота за топљење: у посебно припремљену цев од пирекс стакла шаржирано је 100 g метала. Топљење и „откапавање” метала преко колена у ампулу извршено је под вакуумом од  $5 \times 10^{-3}$  торга. Један крај ингота био је одвојен од чела ампуле металним цилиндром обложеном стаклом и опругом како би се спречило разбијање ампуле услед негативног термичког коефицијента ширења бизмута.

Ампула је затим затапана и стављена у кварцну цев апаратуре за зонално топљење. Нагиб цеви износио је 3°, како би се спречила позната појава претицања-

Параметри топљења били су следећи:

Дужина ингота	150 mm
Ширина зоне	$15 \pm 1$ mm
Брзине кретања зоне	1, 0,7 и 0,5 mm/min.
Вакуум, статички	$5 \times 10^{-3}$ torra.
Број провлака	12

\* пресек криве расподеле са правом полазног садржаја.

Након топљења инготи су узорковани и анализирани. Резултати анализе приказани су у таблицама II, III и IV.

ТАБЛИЦА II — TABLEAU

Релативни садржаји примеса у зонално топљеном бизмуту. Брзина од 1 mm/min.  
Teneurs relatives en impuretés de Bismuth de zone fondue la vitesse de 1 mm/min.

Примеса Impureté	По дужини ингота % Le long du lingot %				
	18	63,5	71,2	79	91
Ag	<0,0016	<0,0016	0,67	—	—
Cu	0,07	0,36	1,30	1,33	1,67
Pb	0,18	1,06	—	—	—
Ni	0,14	1	5	3,85	2,15

ТАБЛИЦА III — TABLEAU

Релативни садржаји примеса у зонално топљеном бизмуту. Брзина од 0,7 mm/min.  
Teneurs relatives en impuretés de Bismuth de zone fondue. La vitesse de 0,7 mm/min.

Примеса Impureté	По дужини ингота % Le long du lingot %						
	7,3	20	38,5	63	70	77,6	83
Ag	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	~0,16	1,8
Cu	0,107	0,08	0,12	0,067	0,30	—	—
Pb	<0,00023	0,0046	0,075	0,35	0,7	1,7	—
Ni	<0,015	<0,015	0,33	<0,015	0,95	8,6	6,9

ТАБЕЛА IV — TABLEAU

Релативни садржаји примеса у зонално топљеном бизмуту. Брзина од 0,5 mm/min.  
Teneurs relatives en impuretés de Bismuth de zone fondue. La vitesse de 0,5 mm/min.

Примеса Impureté	По дужини ингота % Le long du lingot %						
	7	18	39	59	69	78	88
Ag	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	<0,0016	0,039	1,44
Cu	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033	2,39	2,40
Pb	0,00057	0,0155	0,034	0,2	~0,23	0,9	—
Ni	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	2,6	1,1



Садржаји примеса у таблицама су изражени у односу на полазни садржај. Графичким путем су одређени положаји „прелазних тачака”  $\frac{x_1}{N}$  и уврштавањем у једначину по Pfan-у (3).

$$\frac{x_1}{N} = \frac{1}{BN} \ln \frac{e^{BN} - 1}{BN}$$

$$K = \frac{B \cdot l}{e^{B \cdot l} - 1} \dots \dots \dots (1)**$$

где је: K — коефицијент расподеле

l — дужина зоне

$x_1$  — положај прелазне тачке изражен бројем ширина зоне

N — дужина ингота изражена бројем ширина зоне

B — константа по Pfan-у

добијене су бројне вредности ефективних коефицијената расподеле за дате експерименталне услове.

Применом рачуна грешке по два основна извора, отстапање ширине течне зоне и грешке везане за одређивање положаја „прелазних тачака”, добијени су изрази:

$$\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial x_1} = \frac{l}{K} \frac{\partial K}{\partial l} = \frac{B(B+K-1)}{1+Bx_1 - e^{B(N-x_1)}} \quad \text{и (2)}$$

$$\frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial l} = 1 - K - B \quad \dots \dots \dots (3)$$

где је: L — дужина ингота

l — ширина зоне

по којима је одређена максимална грешка одређивања ефективних коефицијената расподеле.

Експериментални резултати ефективних коефицијената расподеле приказани су у табlici V.

ТАБЛИЦА V — TABLEAU

Параметри зоналног топљења

Les parametres de zone fondue

	f mm/min.	$\frac{x_1}{N}$	N	BN	K
Ag	1,0	0,72	9,8	6,90	0,69 ± 0,03
	0,7	0,82	10,5	15,6	0,45 ± 0,05
	0,5	0,87	10,4	24,7	0,24 ± 0,15
Cu	1,0	0,69	9,8	5,53	0,75 ± 0,03
	0,7	0,73	10,5	7,49	0,70 ± 0,03
	0,5	0,76	10,4	9,29	0,62 ± 0,04
Ni	1,0	0,63	9,8	3,40	0,84 ± 0,02
	0,7	0,70	10,5	5,96	0,74 ± 0,03
	0,5	0,765	10,4	9,7	0,61 ± 0,04
Pb	1,0	0,63	9,8	3,40	0,84 ± 0,02
	0,7	0,73	10,5	7,49	0,70 ± 0,03
	0,5	0,78	10,4	10,7	0,58 ± 0,04

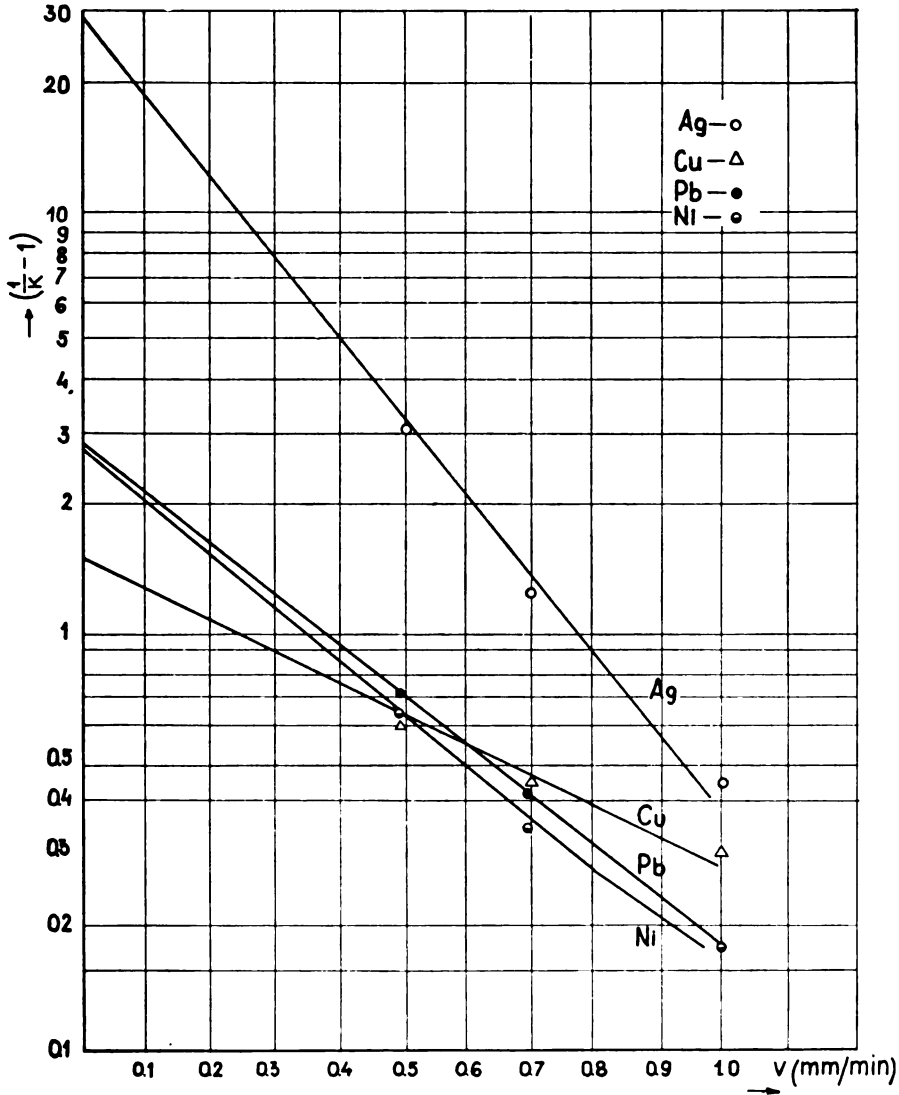
\*\* облик једначине за ординату  $\frac{C_x}{C_0} = 1$

Зависност ефективних коефицијената расподеле од брзине кретања течне зоне приказује једначина по Burton-у (3)

$$\ln\left(\frac{1}{K}-1\right) = \ln\left(\frac{1}{K_0}-1\right) - f \frac{\delta}{D} \quad \dots\dots\dots (4)$$

где је:

- K — ефективни коефицијент расподеле
- K<sub>0</sub> — равнотежни коефицијент расподеле
- f — брзина кретања зоне
- δ — дебљине дифузионог слоја
- D — коефицијент дифузије



Слика 4 Figure

Зависност коефицијената расподеле од брзине кристаллизације.  
Variation du coefficient de partage en fonction de la vitesse de le cristallisation.

На сл. 1 приказане су графички зависности коефицијената расподеле у функцији брзине кретања зоне.

Коефицијенти правих на сл. 1 износе за Ag — 1,92; Cu — 0,67; Ni — 1,23; Pb — 1,20 и, поред тога што представљају експериментално одређене односе дебљине дифузионог слоја и коефицијената дифузије представљају и меру утицаја брзине кретања зоне на промену ефективних коефицијената расподеле.

Тако рецимо, код бакра који се при малим брзинама слабије дистрибуира од никла његова дистрибуција, при брзинама већим од 0,5 *mm/min.* постаје ефикаснија него у случају никла.

Екстраполацијом правих са сл. 1 на „нулту“ брзину одређени су равнотежни коефицијенти расподеле и они износе:

$$\begin{aligned} K_{0Ag} &= 0,03 \\ K_{0Cu} &= 0,4 \\ K_{0Ni} &= 0,25 \\ K_{0Pb} &= 0,3 \end{aligned}$$

Добијене бројне вредности показују добро слагање са подацима у литератури (2), а вишеструко неслагање са подацима у литератури (4).

### ИЗВОД

Изведена је рафинација бизмута методом зоналног топљења. Утврђено је да се Pb, Ag, Ni и Cu концентришу на крај ингота.

Одређени су њихови коефицијенти расподеле.

Институт за технологију нуклеарних и  
других минералних сировина, Београд

Примљено 12 маја 1972

### RESUMÉ

## LA RAFFINATION DU BISMUTH PAR LA MÉTHODE DE LA ZONE FONDUE

par

DRAGICA N. ĐURKOVIĆ et SRBOBRAN M. PETROVIĆ

On a fait la raffination du bismuth par la méthode de la zone fondue. On a constaté qu'à la queue du lingot se concentrent Pb, Ag, Ni et Cu.

On a déterminé leurs coefficients de partage.

Institut technologique de matieres premieres  
nucléaires et minérales, Belgrade.

Reçu le 12 Mai 1972

### ЛИТЕРАТУРА

1. Hansen, M., Constitution of Binary Alloys, Second Edition, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1958
2. Пеузулаев, Ш. И., Кановалов, Е. Е., Узнагзе, О. П., Зуева, Т. Ф., Физ. мет. и металлов., 21, 228 (1969)
3. Pfann, W. G., Zone Melting, Second Edition, John Wileys Sons, Inc., New York, 76—81
4. Marone M., Taricco, R., Metall. Ital., 62, 12, 482—484 (1962)

## ИЗВЕШТАЈ УПРАВНОГ ОДБОРА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА О РАДУ У 1972. ГОДИНИ

(поднет Редовној годишњој скупштини Друштва одржаној 24. јануара 1973. године у Београду, од стране секретара Српског хемијског друштва Јована Јовановића)

У сагласности са планом рада који је прихваћен на Годишњој скупштини одржаној 17. јануара 1972. године у Београду, Српско хемијско друштво је усмерило рад у току 1972. године на извршење следећих главних задатака:

- организовање прославе 75-годишњице оснивања Друштва и Симпозијума о настави хемије;
- организовање XVII саветовања хемичара СР Србије са III југословенским симпозијумом о хемији и технологији макромолекула;
- издавање редовних публикација Друштва: „Гласника хемијског друштва — Београд” и „Хемијског прегледа”;
- ангажовање у припреми и извођењу плана и програма наставе хемије у основним и средњим школама;
- организовање пленарних предавања истакнутих научних радника из земље и иностранства.

Поред рада на овим главним задацима, Управни одбор Српског хемијског друштва је радио на извршавању својих редовних обавеза: упис нових чланова, помагање рада подружница и секција Друштва, обезбеђење финансијских средстава, библиотека Друштва, пошта и др.

### I. ПРОСЛАВА 75-ГОДИШЊИЦЕ ОСНИВАЊА ДРУШТВА

Прослава 75-годишњице одржана је од 26. до 29. септембра 1972. године у Београду и обухватала је свечану академију, научну манифестацију „Хемија данас и сутра” и „Симпозијум о настави хемије — 1972”.

Почетком 1971. године оформљена су два организациона одбора за припрему Прославе: Одбор за организовање Свечане академије и научне манифестације „Хемија данас и сутра” са председником одбора Милосавом Драгојевићем и Одбор за организацију Симпозијума о настави хемије са председником одбора Јованом Шепом.

Организовање Прославе помогле су подружнице Друштва, многобројни чланови Друштва, Републичко извршно веће СР Србије, Републичка заједница за научни рад, Београдска заједница образовања, „Зорка” — хемијска индустрија — Шабац, Институт за хемију, техно-

логију и металургију — Београд, „Нафтагас” — нафтна индустрија — Нови Сад, — Рафинерија нафте — Панчево, Природно-математички факултет, Одсек за хемијске и физичко-хемијске науке — Београд, „Прогрес-Инвест” — Инжењеринг предузеће — Београд, Савезна привредна комора, Савет за хемијску и гумарску индустрију — Београд, Технолошко-металуршки факултет — Београд, Технолошки факултет — Нови Сад, Хемијска индустрија — Панчево и Хемијски комбинат „Хемко” — Београд.

Према програму, Прослава је почела Свечаном академијом 26. септембра пре подне у Великој дворани Дома синдиката. Академији је присуствовао председник Скупштине СР Србије Драгослав Марковић и преко 1200 лица, као и знатан број представника друштвено-политичких, просветних, културних и привредних организација, као и делегата хемијских друштава из земље и иностранства. Поводом прославе Српско хемијско друштво је издало јубиларни број Гласника хемијског друштва — Београд, а израђена је и спомен значка Друштва. И Гласник и значка дељени су свим присутним на Свечаној академији.

Свечану академију је отворио председник Организационог одбора Милосав Драгојевић.

После отварања Академије скуп је поздравио у име Скупштине СР Србије Александар Бакочевевић, а затим је председник Друштва Борђе Димитријевић изнео историјат Друштва од оснивања до данас. После излагања председника Димитријевића, Друштву су упутили честитке у име:

Српске академије наука и уметности — председник Павле Савић  
Београдског универзитета — ректор Јован Глигоријевић  
Новосадског универзитета — проректор Радослав Ђурић  
Приштинског универзитета — ректор Дервиш Рожаја  
Савета Републичке заједнице за научни рад — председник Александар Дедијер

Уније хемијских друштава Југославије и Европске федерације хемијских друштава — почасни председник Уније Божо Тежак

Савеза хемичара и технолога Југославије — председник Франко Цетинић

Хрватског хемијског друштва — председник Дина Кеглевић

Савеза хемичара и технолога Хрватске — Иван Бутула

Савеза инжењера и техничара технолога и хемичара Србије — председник Стјепан Левата

IUPAC-а — проф. Р. Пари

Научно-техничког савета хемијске индустрије Бугарске — проф. Д. Цоглев

Француског хемијског друштва — проф. К. Киворон

Хемијског друштва, Лондон — проф. Р. Г. В. Норис

Мађарског хемијског друштва — проф. Ш. Ленђел

Словачког хемијског друштва и Чешког хемијског друштва — проф. Ј. Томко

Швајцарског хемијског друштва — проф. Д. Аригони  
Америчког хемијског друштва — проф. Р. Пари

Поводом 75-годишњице Друштво је добило повеље од:

Америчког хемијског друштва, Хемијског друштва — Лондон, Швајцарског хемијског друштва, Научно-техничког савеза хемијске индустрије Бугарске, Хрватског хемијског друштва, Друштва немачких хемичара и Асоцијације финских хемијских друштава. Последња два друштва послала су нам повеље поштом, док су остала друштва преко својих представника повеље предала на Академији. Представник Мађарског хемијског друштва предао је Српском хемијском друштву плакету и Пфајфер Игнац-медаљу, представник Словачког друштва кристалну вазу, а Чехословачко друштво послало нам је поштом албум Прага са честитком.

После поздрава упућених Друштву, извршена је подела повеља захвалности са плакетом факултетима који су посебно задужили Друштво и изузетно заслужним члановима Друштва, и то:

Технолошко-металуршком факултету — Београд

Одсеку за хемијске и физичко-хемијске науке Природно-математичког факултета — Београд

Технолошком факултету — Нови Сад

Фармацеутском факултету — Београд

Лавославу Ружички

Александру Леко

Вукићу Мићовићу

Панти Тутунџићу, post mortem

Милошу Младеновићу

Ђорђеу Димитријевићу и

Слободану Кончар-Ђурђевићу

Повеље захвалности такође су уручене и следећим привредним организацијама које су својим посебним ангажовањем помогле организовање Прославе:

„Зорка” — Хемијска индустрија — Шабац

Институт за хемију, технологију и металургију — Београд

„Нафтагас” — Нафтна индустрија — Нови Сад, Рафинерија нафте — Панчево

„Прогрес-инвест” — Инжењеринг предузеће — Београд

Савезна привредна комора, Савет за хемију и гумарску индустрију — Београд

Хемијска индустрија „Панчево” — Панчево

Хемијски комбинат „Хемко” — Београд.

Затим је академик Вукић Мићовић одржао предавање са темом: „Хемија у Србији”.

Свечана академија завршена је музичким програмом, који је извео хор Collegium musicum. За госте и један број учесника председник Друштва Ђорђе Димитријевић је приредио свечани ручак у „Виноградима” у Гроцкој. Предвече у 18.00, потпредседник Скупштине града Београда

Милан Вукос приредио је пријем за све госте и учеснике Прославе. Увече су госте и учесници Прославе, као госте Друштва, гледали или позоришну представу „Буба у уху” у Југословенском драмском позоришту или представу ансамбла „Коло” на Коларчевом универзитету.

Другог дана, 27. септембра 1972. год., прослава је настављена у Великом Амфитеатру Технолошко-металуршког факултета, научном манифестацијом „Хемија данас и сутра” на којој су еминентни светски научници, професори D. Arigoni, Sir N. Mott, H. Benoit и J. O'M. Bockris одржали предавања пред великим бројем учесника (150—200). Пре подне је прво предавање одржао D. Arigoni: „Неуобичајена хидридна премештања у хемијским и биохемијским системима”, а затим, Sir N. Mott: „Разматрање о улози хемије и физике у разумевању особина стакла”. У подне је Дража Марковић, председник Скупштине СР Србије, приредио пријем за госте и један број учесника Прославе. После подне су предавања одржали H. Benoit: „Најновија сазнања о особинама раствора полимера” и J. O'M. Bockris: „Електрохемијска наука као основ технологије будућности која неће загађивати околину”. Предавања професора Sir N. Mott-а и J. O'M. Bockris-а штампана су, на енглеском језику, у јубиларној свесци нашег Гласника.

На крају ове манифестације подељене су повеље захвалности за служним члановима Друштва и то:

ВЛАДИМИРУ АЛМАЖАНУ  
СТАНИМИРУ АРСЕНИЈЕВИЋУ  
БОРИВОЈУ БАСТИЋУ  
ИВАНУ БАЈАЛОВИЋУ  
ДАНИЦИ БЕЗУХОВИЋ  
БРАНКУ БОЖИЋУ  
ВИЛИМУ ВАЈГАНДУ  
ДРАГОМИРУ ВИТОРОВИЋУ  
ЉУБИЦИ ВРХОВАЦ  
ЈОВАНУ ВЕЛИЧКОВИЋУ  
БОЈАНИ ГРУЈИЋ-ИЊАЦ  
АЛЕКСАНДРУ ДЕДИЈЕРУ  
ДЕЈАНУ ДЕЛИЋУ  
ЗДЕНКУ ДИЗДАРУ  
АЛЕКСАНДРУ ДЕСПИЋУ  
БРАНКУ ДИВЉАНУ  
НИКОЛИ ДИМИТРИЈЕВИЋУ  
ИВАНУ ДОРОСЛОВАЧКОМ  
МИЛОСАВУ ДРАГОЈЕВИЋУ  
ДРАГУТИНУ ДРАЖИЋУ  
ЈЕЛЕНИ ЂОРИЋ  
СПАСОЈУ ЂОРЂЕВИЋУ  
МИРОСЛАВУ ГАШИЋУ  
ЈОВАНУ ИЛИЋУ  
ЈОВАНУ ЈОВАНОВИЋУ  
ОЛГИ ЂУРКОВИЋ  
МОМИРУ ЈОВАНОВИЋУ  
МИЛИЦИ МИЛОСАВЉЕВИЋ  
НИКОЛИ МИЛУТИНОВИЋУ  
РАДМИЛИ МАРКОВИЋ  
РАДМИЛИ ЖЕЖЕЉ  
МИАХИЛУ МИХАЙЛОВИЋУ  
АЛЕКСАНДРУ МОШИЋУ  
МИЛАНУ ПАЈЕВИЋУ  
ВЛАДИМИРУ ПЕЈОВИЋУ

БОЖИДАРУ ПОПОВИЋУ  
ДИМИТРИЈУ ПЕШИЋУ  
ПАУЛИ ПУТАНОВ  
НЕНАДУ РАДОШЕВИЋУ  
СЛОБОДАНУ РАДОСАВЉЕВИЋУ  
СЛАВКУ РАШАЈСКОМ  
СЛОБОДАНУ РИБНИКАРУ  
СЛОБОДАНУ РИСТИЋУ  
ВЛАДИМИРУ РЕКАЛИЋУ  
МИЛИЦИ СИМИЋ  
НИКОЛИ СИМИЋ  
МИЛИЦИ СИНЂЕЛИЋ  
СИНИШИ СТАНКОВИЋУ  
ЂОРЂУ СТЕФАНОВИЋУ  
МИЛУТИНУ СТЕФАНОВИЋУ  
АЛЕКСАНДРИ СТОЈИЉКОВИЋ  
ПАВЛУ ТРПИНЦУ  
ОЗРИ ТАТИЋ-ЈАЊИЋ  
МИРОСЛАВУ ПЕРГАЛУ  
МИЛЕНКУ ЂЕЛАПУ  
ВЕЛИМИРУ ЦАНИЋУ  
ДИМИТРИЈУ ЦОКИЋУ  
ЈОВАНУ ШЕПИ  
АДАЛБЕРТУ ШЕНБОРНУ  
СЛОБОДАНУ ШУШИЋУ  
МИРИ АРСЕНИЈЕВИЋУ  
МИОЉУБУ ТОДОРОВИЋУ  
ЖИВАДИНУ АВРАМОВИЋУ  
ПЕТРУ МИЦИЋУ  
ВЕРИ МАТИЋ  
МИЛЕНИ ШУРЈАНОВИЋ  
СТЕВАНУ ЈЕРОТИЈЕВИЋУ  
МОМЧИЛУ РИСТИЋУ  
ЕКСАКУСТОДИЈАНУ  
ДОБРОЦВЕТОВУ

Повеље захвалности су додељене и заслужним члановима Друштва на предлог подружница, и то:

— на предлог Подружнице — Нови Сад

БОЖИДАРУ БЕЛИЈИ  
БОРИСЛАВУ ТОМИЋУ  
АЛЕКСАНДРУ БУТОРУ  
ЗАВОДУ ЗА ХЕМИЈУ УНИВЕРЗИТЕТА

— на предлог Подружнице — Бор

ПАВЛУ БУГАРСКОМ  
МИЛОШУ ЉУШТИНИ  
ДАМЈАНУ ЦВЕТКОВИЋУ

— на предлог Подружнице — Зрењанин

ИЛОНИ БАРАЊИ  
ВУКИЦИ ЈАНОШЕВ  
ЈОЗИ ЈАНОШУ  
СРЂАНУ КАМЕНКОВИЋУ  
ЈУЛКИ ЛЕЖАЈИЋ

МИЛИВОЈУ МОЉЦУ  
ЕСТЕРИ СЕКРЕРЕШ  
ЕРНЕУ ШВАНУ  
БЕЛИ ШВИРТЛИХУ

Подела повеља члановима Подружница — Нови Сад и Бор извршена је на Годишњој скупштини Друштва одржаној 24. јануара 1973. Повеље члановима Подружнице у Зрењанину уручиће председник Подружнице на првој седници Управе Подружнице.

Повеље захвалности су додељене и покојним члановима Друштва, који су својим радом задужили Друштво у периоду од 50-годишњице до 75-годишњице, и то:

ЂУРИ АНДРИЧЕКУ  
ВОЈИСЛАВУ БОРЈАНОВИЋУ  
АЛЕКСАНДРУ ДАМАНСКОМ  
СВЕТОЛИКУ ДРЕНОВЦУ  
ПЕРСИДИ ИЛИЋ-ВУЛИЋ  
СВЕТОЗАРУ ЈОВАНОВИЋУ  
КАЈИЦИ ЈУЗБАШИЋУ  
ВИКТОРУ КУНЦУ  
ЗОРИ МАРКОВИЋ

ПЕТРУ МАТАВУЉУ  
СТАНКУ МИХОЛИЋУ  
МИЛЕНКУ МИЛИЋУ  
МОМЧИЛУ МОКРАЊЦУ  
ГЛИГОРИЈУ МУНДРИЋУ  
РАДОМИРУ НИКОЛИЋУ  
ДРАГОМИРУ ПЕЈЧИЋУ  
АЛЕКСИ СТАНОЈЕВИЋУ  
АЛЕКСАНДРУ ХОРОВИЦУ

27. септембра увече одржан је банкет у хотелу „Метропол” у присуству свих гостију и великог броја учесника Прославе.

Прослава је настављена, у Великом амфитеатру на Технолошко-металурушком факултету, 28. септембра свечаним отварањем Симпозијума о настави хемије. У присуству око 600 учесника Симпозијум је отворио Јован Шела. Симпозијум су поздравили представник Извршног већа СР Србије и представник Југословенске народне армије. Рад је, затим, настављен предавањима која су одржали професори Л. Цветков (СССР) и R. Parry (САД). Потпун текст ових предавања на руском, односно енглеском језику штампан је у јубиларној свесци Гласника хемијског друштва — Београд, а преводи на наш језик објављени су у „Хемијском прегледу” XIII, бр. 3, стр. 63, односно 71, 1972. У оквиру првог радног састанка поднели су, према програму, реферате Р. Радовановић и Н. Димитријевић, професори хемије II београдске гимназије. Уместо пријављеног и накнадно отказаног реферата Лидије Вучић,



одржала је предавање Александра Корнхаузер, професор Универзитета из Љубљане, са темом: „Анализа наставе хемије у основним и средњим школама у Словенији и пројекти за модернизацију”. На поподневном састанку одржана су следећа предавања:

Вилим Вајганд: „Настава хемије у средњим школама као основа за студије на факултетима”.

Павле Трпињац: „Синхронизација наставе биологије и хемије у средњим и основним школама”.

Слободан Кончар-Ђурђевић: „Математика, физика и хемија у средњој школи — спрема за студије хемијског инжењерства”.

Момчило Јоветић: „Место и улога опште и неорганске хемије у образовању техничара хемијске струке”.

Данило Вуковић: „Хемија у наставним плановима и програмима средњих стручних школа у СР Србији”.

Момир Јовановић: „Проблеми наставе хемије на Војној академији копнене војске”.

Фадил Османовић: „Битни аспекти наставе хемије у средњој школи копнене војске”.

Чедомир Бурић: „Наставни план и програм хемије у основним и средњим школама”.

На крају је Симпозијум поздравио проф. Фридерик Герл, чија је реч у потпуности објављена у „Хемијском прегледу” XIII, 6, 186, 1972. У дискусији је учествовао Иван Бајаловић.

Рад Симпозијума настављен је 29. септембра пре подне у присуству око 160 учесника. Одржана су следећа предавања:

Хусеин Ђанић и Салко Рамић: „Савремено упознавање хемије”.

Хусеин Ђанић: „О неким могућностима програмирања наставе хемије”.

Живадин Аврамовић: „Како сам обрађивао партије о угљеним хидратима у III разреду Учитељске школе”.

Александар Матејић: „Настава хемије између традиционализма и нових идеја”.

Љиљана Раичевић: „Настава хемије у јубиларној школској 1971/72. години у Гимназији „Бора Станковић” у Бору.

Вера Матић: „Осврт на резултате у настави хемије у основним школама на територији ППЗ Крушевац”.

Милош Јовановић: „План и програм наставе хемије у основној школи”.

Милисав Миловановић: „Фонд часова наставе хемије у гимназији”.

Љубомир Аксентијевић: „Осврт на наставни план и програм хемијско-технолошких техничких школа, његова адекватност, могућност реализације и услова за повезивање с привредом”.

Персида Радосављевић: „Стање наставе хемије у основним школама на подручју општине Зајечар”.

Слободан Ђорђевић: „Упознавање ученика са електронском структуром материје”.

Миодраг Игњатовић, просветни саветник — Ниш, известио је о резултатима анкете спроведене у девет школа нишког региона.

На поподневном састанку Јован Шепа изнео је анализу анкете. У дискусији су учествовали П. Трпинац, В. Вајганд, Ч. Ђурић, И. Бајаловић, Ракочевић, И. Ошاپовић, Л. Цветков и В. Матић.

Рад Симпозијума завршен је 29. септембра увече доношењем закључака да, пре свега наставне секције Друштва наставе интензиван рад са тежиштем на следећим темама:

- I место хемије у савременој настави
- II унапређење наставе хемије
- III усавршавање наставника хемије
- IV уџбеници.

Одлучено је да ове теме буду главни предмет расправе чланова наставних секција Српског хемијског друштва на XVII јануарском Саветовању хемичара СР Србије 1973.

Детаљан програм Симпозијума о настави хемије — 1972, изводи саопштења и резултати анкете штампани су у „Хемијском прегледу” XIII, бр. 4/1972., 105—145, а потпуни текст поздравне речи Владимира Стевановића, секретара Републичког секретаријата за образовање и науку СР Србије и Јосипа Јакича, начелника управе Савезног секретаријата ЈНА, као и записници и закључци са Симпозијума, заједно са коментаром о Симпозијуму Фредерика Герла, штампани су у „Хемијском прегледу”, XIII, бр. 6, стр. 174—187, 1972.

## II. СТАЊЕ ЧЛАНСТВА

Српско хемијско друштво има 1617 чланова. Од овог броја у Београду је регистровано 667 чланова и 346 чланова из унутрашњости из места у којима Друштво нема подружнице. Према извештајима подружница у Бору је уписано 72, у Врању 48, у Зрењанину 134, у Крагујевцу 30, у Крушевцу 40, у Нишу 30 и Новом Саду 250 чланова.

У току 1972. године примљено је у чланство 74 члана, док се са 20 чланова није могао успоставити контакт услед промене места боравка, промене адресе и сл.

## III. ПЛЕНАРНИ САСТАНЦИ ДРУШТВА

У протеклој години одржана ту три састанка са доле наведеним пленарним предавањима. То је нешто мање од задњих година уобичајеног броја предавања, који је износио најмање шест. Три пленарна предавања не представља, међутим, смањену активност Друштва у овој врло важној области деловања, с обзиром на седам пленарних предавања одржаних у време прославе 75-годишњице.

3. априла 1972. године: Проф. MARK GREEN, са Универзитета у Мичигену: „СТЕРЕОХЕМИЈА И МАСЕНА СПЕКТРОМЕТРИЈА”;

19. мај 1972. године: Проф. др GÜNTHER WILKE: „ХИДРИДИ, АЛКИЛИ И АЛИЛИ НИКЛА КАО ИНТЕРМЕДИЈАРИ У КАТАЛИТИЧКИМ РЕАКЦИЈАМА”;

22. мај 1972. године: Проф. VIRGIL BOEKELHEIDE, са Универзитета у Орегону: „НОВИ АРОМАТИЧНИ МОЛЕКУЛИ”.

#### IV. РАД ПОДРУЖНИЦА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

*Подружница СХД у Бору* активно је радила у протеклој години. Одржан је већи број предавања из појединих области хемије и технологије, како за чланове Друштва, тако и за остале заинтересоване. Тако су одржана предавања из аерозагађености, металургије, лужења, микробиолошког лужења, електрохемије и електрометалургије. Три страна стручњака СЕВ-а (из Немачке, Русије и Пољске) одржала су три предавања за чланове Подружнице. Подружница је са својим члановима помогла организовање Октобарског саветовања металурга и рудара у Бору, на коме су чланови Подружнице изнели бројне реферате. У току протекле године на иницијативу Подружнице, у Бору се активно радило на прикупљању података за Анкету, која је спроведена у вези Симпозијума о настави хемије. Тежња је била да се створи што тешња сарадња са средњим и осмогодишњим школама. Поведена је акција да сваки члан СХД-а буде и претплатник „Гласника хемијског друштва — Београд” и „Хемијског прегледа”. Посебно је поведена акција преко Заједнице образовања СО Бор и неких средњих школа, да се што више повећа број претплата за „Хемијски преглед”. На Годишњој скупштини Подружнице, која је одржана 14. децембра 1972. године у Бору, прихваћен је извештај о раду у протеклој години и дата је разрешница Управном одбору Подружнице. На Скупштини је изабран нов Управни одбор. За председника Подружнице изабран је поново Миљан Пјешчић.

*Подружница СХД у Врању* активно је радила у протеклој години. Одржана су четири радна састанка у Врању, Врањској бањи и Сурдулици. На овим састанцима присуствовали су, поред представника СХД и наставника из Врања и околине и већи број просветних саветника и представника просветно-педагошких завода Крушевца, Чачка, Ужица, Зајечара, Новог Сада и Београда. На састанцима су разматрана питања положаја хемије у програму за основну школу и проблеми у вези са наставницима и наставом хемије. Поред ова четири састанка, којима је присуствовало просечно по 30 чланова Подружнице, одржана су четири теоријско-методолошка предавања, на којима су наставницима приказани нови типови часова писмених и лабораторијских вежби, са намером да шири круг наставника почне са увођењем демонстрационих и лабораторијских експеримената у настави хемије у основним школама. Подружница је врло активно учествовала у организовању прославе 75-годишњице.

Извршено је анкетање преко три хиљаде ученика из преко 20 основних школа са територије бившег среза Врање. Анкетирано је 1310 родитеља ученика и 179 наставника који не предају хемију. Анкета је обрађена и публикована у „Хемијском прегледу”.

На Годишњој скупштини Подружнице, која је одржана 8. децембра 1972. године у Врању, прихваћен је извештај о раду у протеклој години и дата је разрешница Управном одбору Подружнице. На Скупштини је изабран нов Управни одбор, који се одмах после Скупштине и конституисао и за председника поново изабрао Живадина Аврамовића.

*Подружница СХД у Зрењанину* активно је радила у протеклој години. 1972. година обележава 20 година постојања Подружнице, тачније, 24. јуна 1952. године на иницијативу пок. Војислава Борјановића основана је Подружница у Зрењанину, која је тада бројала 20 чланова. Данас Подружница има око 200 чланова.

У протеклој години одржана су четири састанка, на којима се разправљало о раду Подружнице, посебно о слабом одзиву и незаинтересованости чланова када су у питању акције Друштва и како да се то стање побољша. Извршен је инвентар књига у стручној библиотеци Подружнице, а формирана је комисија која је добила задатак да среди библиотеку и омогући њено проширење новим књигама. Један од видова проширења библиотеке би био, према предлозима неких чланова, добровољно поклањање књига од стране чланова Подружнице. Одржана су и два састанка са предавањима:

1. „О моторним уљима” — предавач је био Радивоје Томашевић, стручни сарадник „Нафтагаса”, Нови Сад — присутно 7 чланова;

2. „Бубрег као хемијска лабораторија” — предавач је био Павле Трпинац редовни професор Медицинског факултета, Београд — предавању је присуствовало око 120 посетилаца, од тога око 50 чланова Друштва.

Тешкоће на које Подружница најчешће наилази су слаб одзив чланства када су у питању акције Друштва, скупљање чланарине и нерешено питање клубских просторија. На Годишњој скупштини Подружнице, која је одржана 15. XII 1972. године у Зрењанину, прихваћен је извештај о раду у протеклој години и дата је разрешница Управном одбору. На Скупштини је изабран нов Управни одбор, који ће се конституисати на својој првој седници.

*Подружница СХД у Крушевцу* активно је радила у протеклој години. То је наша најмлађа подружница и свој рад је у протеклој години у великој мери усмерила на окупљање, у своје редове, хемичара и технолога крушевачког краја. Подружница данас има око 40 чланова.

У 1972. години одржани су следећи састанци са предавањима:

1. „Проблем валенце, са посебним освртом на валентност код важнијих биомакромолекула”, предавање је одржао Слободан Ристић, професор ПМФ у Београду.

2. „Електролитичка дисоцијација и електролиза” и „Орбитална теорија”, предавања је одржала Славка Бошњаковић, професор Више педагошке школе у Београду.

На плану усавршавања наставе технологије и хемије одржана су следећа предавања:

1. Обрада наставне теме, „Угљенмоноксид и угљендиоксид”, предавање је одржала Славка Бошњаковић уз демонстрацију огледа које је извела Радмила Миленковић, наставник, основне школе у Београду.

2. „Периодни систем елемената” — огледно предавање, које је одржао у својој школи Станко Васковарић.

3. „Час практичног рада ученика” — огледно предавање, које је одржао Јаков Ђурић, професор Техничког школског центра.

Овим предавањима су присуствовали и наставници основних и средњих школа.

У оквиру покрета „Наука младима” у заједници са Просветно-педагошким заводом, организована су такмичења ученика из хемије у неким основним и средњим школама. На такмичењу су се посебно истакли ученици основних школа „Доситеј Обрадовић” и „Вук Караџић” у Крушевцу. Три ученика ових школа освојили су три прва места на Републичком такмичењу.

Као и друге подружнице и Подружница у Крушевцу је помогла прославу 75-годишњице, посебно Симпозијум о настави хемије спроводећи анкету о месту хемије у основним и средњим школама.

На Годишњој скупштини подружнице која је одржана 22. XII 1972. године у Крушевцу прихваћен је извештај о раду у протеклој години и дата је разрешница Управном одбору. На Скупштини је изабран нов Управни одбор, који се на својој првој седници конституисао изабравши за председника Подружнице Љубомира Аксентијевића.

*Подружница СХД у Новом Сагу* активно је радила у протеклој години. Управни одбор одржао је четири састанка, а ужа Управа и остала радна тела су по потреби заседала више пута. Одржана су следећа предавања:

1. „Испитивања деловања пектолитичких препарата на пектинским сировинама и кашама од воћа и поврћа” — предавање је одржао Велимир Шулиц, професор Технолошког факултета, Нови Сад (25 посетилаца).

2. „Das Verhalten nicht-cyanidischer Metallkomplexe bei der herkömmlichen Entgiftung von Galvanikabwässern” — предавање је одржао Rudolf Wagner, са Универзитета у Штутгарту (40 посетилаца).

3. „Methoden zur Abwasseranalyse und zugehörige Einrichtung beim Institut für Siedlungswasserbau der Universität Stuttgart” — предавање је одржао Rolf König, са Универзитета у Штутгарту (присутно 40 посетилаца).

4. „Одређивање завршне тачке у кулометријским титрацијама полуреверсних система” — предавање је одржао Никола Марјановић, Технолошки факултет, Нови Сад (присутно 25 посетилаца).

5. „Modern methods for the detection and determination of organic halogenic compounds” — предавање је одржао Laszlo Mazoga, са Универзитета у Будимпешти (26 посетилаца).

6. „Израда и употреба модела у настави хемије” — предавање је одржала Ђурђица Вајганд, саветник за хемију у Југословенском заводу за школска и просветна питања (50 посетилаца).

У заједници са фирмом „Camag” из Швајцарске и фирмом „Kugleks” из Београда, Подружница је организовала дводневни семинар из танкослојне хроматографије, танкослојне електрофорезе и високонапонске електрофорезе. На семинару је учествовало 50 особа.

Најмлађи чланови СХД Подружнице Нови Сад организовали су I југословенски састанак студената чисте и примењене хемије, који је одржан 16. децембра 1972. године у Новом Саду. На састанку је одржано 13 предавања. Изводи ових предавања штампани су у посебној свесци. Организација је била веома успешна, предавања су праћена живим дискусијама и учествовало је преко 150 особа.

Наставна секција Подружнице у Новом Саду је у протеклој години свој рад оријентисала на сарадњу са Просветно-педагошким заводом из Новог Сада, те је тако остварен низ активности од заједничког интереса, како за Српско хемијско друштво, тако и за Завод. После спроведене анкете у којој су се наставници изјашњавали која би стручна предавања желели да слушају у циљу стручног и методског усавршавања организована су следећа предавања за професоре средњих и основних школа:

— Ружа Хорват — Нови Сад: „Угљендиоксид — лабораторијске вежбе ученика”.

— Марија Бала — Нови Сад: „Хидролиза соли” (Примена програмираног учења у настави хемије).

— Др Руди Кунерт — Хале: „Експеримент у настави хемије”.

Чланови наставне секције, као и ранијих година били су ангажовани око организације и спровођења покрајинског такмичења у Руми и савезног такмичења у Новом Саду из хемије, у оквиру покрета „Науку младима”. Ова такмичења су била добро организована, што се може захвалити повезивању чланова ове секције са Заводом за хемију универзитета у Новом Саду.

Подружница организује у сарадњи са Савезом инжењера и техничара технолога и хемичара Србије III југословенски симпозијум о површински активним материјама, који ће се одржати септембра 1973. године у Новом Саду.

У протеклом периоду је повећан број чланова Српског хемијског друштва — Подружница Нови Сад са 50 новопримљених чланова.

Годишња скупштина Подружнице одржана је 16. XII 1972. год. На Скупштини је примљен годишњи извештај и дата је разрешница Управном одбору. Новоизабрани Управни одбор Подружнице се конституисао на својој првој седници одржаној 28. XII 1972. године изабравши за председника *Миодрага Богосављевића*.

Првог дана Саветовања стигао је *извештај Подружнице у Нишу*. Подружница је одржала Годишњу скупштину 17. I 1973. године на којој је констатована забрињавајућа неактивност Подружнице. Изабран је и нов Управни одбор са председником Миодрагом Игњатовићем на челу.

Већ неколико година уназад ова Подружница показује врло слабу активност. Ниш је данас универзитетски град у коме се хемија предаје на факултетском нивоу и требало би свакако покушати оживети рад Подружнице, зашто су потребни непосреднији контакти са већим бројем колега из Ниша.

Слично незадовољавајуће стање влада и у Крагујевцу. Ова Подружница није доставила свој извештај о раду у протеклој години.

## V. РАД СЕКЦИЈА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

У оквиру *наставне секције СХД* одржана су следећа предавања:

1. СЛАВКА БОШЊАКОВИЋ, професор Више педагошке школе из Београда на тему: „Услови постојања СО и СО<sub>2</sub> и хемијска веза молекула СО и СО<sub>2</sub>”. Одзив наставника је био релативно мали и то не због тога што наставници нису били заинтересовани за предавање, већ, већи део наставника у време одржавања предавања има редовне часове у школи.

2. СЛОБОДАН ЂУКИЋ, просветни саветник Просветно-педагошког завода Краљево на тему: „Функционалне групе и узајамни утицаји атома у молекулима: алкохола, фенола, алдехида и киселина”.

3. МИЛЕНА ШУРЈАНОВИЋ, професор гимназије у Новом Саду, одржала је предавање на тему: „Конформације ацикличних молекула”. Ово предавање је изазвало живу дискусију с обзиром да се односи на покушај уношења нових тумачења у настави хемије у средњим школама.

Иначе, рад наставне секције, у протеклој години је већим делом био посвећен припремама за Симпозијум о настави хемије, поводом 75-годишњице рада СХД, посебно, што су неки чланови Управе наставне секције били и чланови Организационог одбора Симпозијума.

Остала мања предавања била су посвећена углавном расветљавању проблема у вези са методиком предавања хемије у основним и средњим школама.

Управа наставне секције је без обзира на објективне разлоге, који свакако постоје, врло незадовољна одзивом чланова који присуствују састанцима. Свакако да један од разлога треба тражити и у раду управе секције. Међутим, највероватније је да су наставници јако оптерећени, а и да је велики број као што је већ малопре истакнуто заузет у то време у школи. Због тога је донет закључак да се састанци секције одржавају без обзира на број присутних, сваке среде.

Ови састанци не би имали карактер пленарних предавања већ би се на њима разматрали проблеми који се свакодневно сусрећу у пракси наставника. То не значи да секција неће и даље организовати пленарна предавања. До сада је одржано три састанка секције на овако организован начин. На првом састанку секције Ненад Костић, студент ПМФ изнео је своје концепције о тумачењу Далтоновог закона и неких термина у вези са Периодним системом елемената. На другом Александар Леко је говорио о макромолекулима, а на трећем састанку секције Вилим Вајганд је дао графички приказ Прустовог закона. За овај начин рада многи чланови секције су показали веће интересовање што потврђују дискусије уводних излагања предавача.

С обзиром да се ове године не предвиђа организовање неке веће манифестације, очекује се да ће рад секције бити још плодноснији. Председник секције је *Момчило Јовејић*.

Рад *Аналитичке секције* у 1972. години био је прилично плодан. Одржано је неколико предавања а изврстан број чланова секције учествовао је са рефератима на II-ом интернационалном симпозијуму за аналитичку хемију.

1. Електрохемијска секција у сарадњи са аналитичком, организовала је предавање 27. III 1972. године са темом: „Кинетика електродних процеса  $V_i$  у присуству неких адсорбирајућих твари”, које је одржао доцент Хемијско-технолошког факултета у Сплиту Ивица Мекјавић. Предавању је присуствовало око 25 чланова.

2. На II. интернационалном симпозијуму за аналитичку хемију, који је одржан у Љубљани од 12.—17. јуна 1972. године учествовало је 15 чланова са 11 реферата.

3. Аналитичка секција организовала је 12. октобра 1972. године на Технолошко-металуршком факултету у Београду два предавања и то:  
а) Др инж. Rudolf Wagner, wiss. oberrat, начелник Хемијског одељења Institut für Siedlungswasserbau der Universität Stuttgart са темом „Могућност биохемијског разграђивања органских материја — методом испитивања и резултати”.

б) Други предавач је био Rolf König, дипл. хем., шеф Аналитичке лабораторије истог Института. Предавање је било са темом: „Аналитичке методе и потребна опрема у Институту за комуналну хидроградњу и очување квалитета воде Универзитета у Штутгарт-у”. Састанку је присуствовало 26 чланова.

4. 8. XII 1972. године у оквиру Аналитичке секције одржао је предавање Теодор Аст са темом: „Нови путеви масене спектрометрије”. Предавању је присуствовало 25 чланова.

Председник секције је *Момир Јовановић*.

На предлог иницијативног одбора на Годишњој скупштини Српског хемијског друштва од 17. јануара 1972. године основана је *Секција за хемију и технологију макромолекула*.

Оснивачки састанак секције одржан је 21. фебруара 1972. године и извршен је избор чланова управе секције.

На овом састанку одржао је предавање Михаило Јаховић, са темом: „Механизам деградације неких винилних полимера”. Састанку је присуствовало 40 чланова.

6. новембра 1972. године одржан је састанак секције на коме је Весна Божовић одржала предавање, са темом: „Технолошки значај и особине калемљених кополимера целулозе”. Састанку је присуствовало 20 чланова.

У овом периоду чланови секције су се ангажовали на организовању III југословенског симпозијума о хемији и технологији макромолекула који се одржава у Београду од 22. до 24. јануара 1973. године. Председник секције је *Јован Величковић*.

У току протекле године рад *Секције за текстилну хемију и текстилну технологију* одвијао се кроз састанке на којима су одржана предавања за чланове секције из различитих области текстилне хемије и технологије.

На редовном Годишњем састанку који је одржан 12. јануара 1972. године, старом одбору секције продужен је мандат за још једну годину:

У протеклој години одржана су следећа предавања:

12. I 1972. године — Георгије Глојер: „Примена електронске обраде података у текстилној индустрији”. Присутно 42 члана секције.



19. V 1972. године — Др С. L. Hoffrauer, помоћник директора Southern Region Research Laboratory из Њу Орлеанса одржао је предавање са темом: „Текстил у САД 70-тих година”. Присутно 65 чланова секције.

1. VI 1972. године — Проф. R. Barker са Clemson универзитета у САД: „Садашња истраживања у области текстила у САД”. Предавању је присуствовало око 20 чланова секције, који су се кроз излагање и дискусију упознали са најактуелнијим правцима истраживања и проблемима текстилне индустрије у САД.

11. X 1972. Дипл. инж. Rösch, руководилац лабораторије за развој фирме HOECHST из Франкфурта: „Оптичка средства за белешење у текстилној индустрији”. Предавању је присуствовало 35 чланова секције.

Председник ове секције је *Радмила Јовановић*.

Активност *Спектрохемијске секције* у 1972. години обухватила је предавање одржано на састанку секције као и учешће чланова секције на међународним и домаћим скуповима.

Октобра 1972. год. Проф. G. Milazzo из Рима одржао је предавање на састанку секције, са темом: „Спектрохемијска анализа у вакуумском ултравиолету помоћу шупље катодe као екситационог извора”.

Октобра месеца у Загребу одржано је III југословенско саветовање „Примењена спектроскопија”. Чланови секције одржали су 4 пленарна предавања и прочитали 15 саопштења. Секција је сарађивала на организовању овог Саветовања.

На II Међународном симпозијуму за аналитичку хемију одржаном у Љубљани, чланови секције прочитали су четири реферата.

Председник секције је *Момир Маринковић*.

У току 1972. године рад *Секције за хемијско инжењерство* није се разликовао од рада претходних година. Он се састојао у:

А. Организовању и позивању на предавања страних и домаћих предавача.

Секција је организовала предавање проф. др Емануела Хоровица (Emanuel Horovitz, Deputy Director, Inst. for Materials Research, Nat. Bur. of Stds, Wash, D.C.) са темом: „Савремени аспекти науке о материјалима”.

Чланови Секције су пратили серију предавања проф. Х. Литмана (Howard Littman, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy — N. Y., USA) у организацији Катедре за хемијско и металуршко инжењерство ТМФ. Теме предавања су биле: „Интеракције мехура гаса у флуидизованим слојевима” и „Механизам преноса топлоте честице-гас у флуидизованим слојевима”.

Са Технолошко-металуршким факултетом организовано је дводневно предавање проф. Ботерила (J. S. M. Botterill, Chem. Eng. Department University of Birmingham, England) са темама: „Генератори паре са флуидизованим слојем” и „Механизам преноса топлоте између гасом флуидизованог слоја и уроњене површине”.

На предавањима је просечно било 15—20 слушалаца.

В. Секција у целини, као и њени поједини чланови, су у духу афирмације нашег хемијског инжењерства у земљи и иностранству, радили на што активнијем учешћу њених чланова у раду међународних конгреса и научних скупова, нарочито за манифестације:

— Хемијско инжењерство у служби човечанства, Париз, септембра 1972. године,

— CHISA 72, Праг, 11—15 септембар 1972. године,

— III југословенски конгрес за чисту и примењену хемију, Љубљана, 12—17. јуни 1972. год.

На Симпозијуму о настави хемије који је одржан у оквиру Проглашења 75-годишњице СХД-а, председник Секције Слободан Кончар-Ђурђевић је одржао предавање са темом: „Математика, физика и хемија у средњој школи — спрема за студије хемијског инжењерства”.

С. И ове године чланови Секције су радили на обради материјала везаног за ознаке, симболе и номенклатуру у хемијском инжењерству српско-хрватског језичног подручја.

Активност Секције огледа се и у броју саопштења из свих области хемијског инжењерства пријављених за XVII саветовање хемичара СР Србије.

Као и до сада тако је и ове године врло уско сарађивано са Југословенским комитетом за хемијско инжењерство и Савезом хемичара и технолога Србије, односно Југославије.

Председник Секције је *Слободан Кончар-Ђурђевић*.

Активност Секције за керамику у току 1972. године огледала се у следећем:

1. Комисија за фундаменталан рад. Састанак Комисије је одржан у Београду са следећим програмом предавања:

— М. Влајић и И. Стаменковић: „Испитивање утицаја паковања честица на скупљање и карактер порозности синтерованих узорака”.

— Ш. Киш: „Анализа запреминских промена код дифузијом контролисаних реакција у чврстој фази на сферним честицама”.

— Р. Штиглић и М. Стефановић: „Електрична проводљивост допингованог NiO”.

— С. Јоксимовић-Тјалкин: „Кинетика ланчаних реакција”. Присутно 42 члана.

2. Комисија за силикатну и електронску керамику. Састанак Комисије је одржан у Аранђеловцу са следећим програмом предавања:

— М. Тецилазић-Стевановић, Љ. Зајић и Х. Нармат: „Кинетика високотемпературних реакција настајања мулита у систему каолинит — минерализатор”.

— Р. Николић: „О кристализацији стакласте фазе стеатита”.

— А. Луковић: „Одређивање оптималне влаге керамичких суспензија на бази реолошких особина”.

— И. Шувајић и М. Симић: „Испитивање реоксидације MnZn-ферита у току процеса хлађења”.

— И. Шувајић и Г. Стојковић: „Синтеза високопермеабилног MnZn-ферита”.

Састанку је присуствовало 63 члана Секције за керамику СХД.

3. Комисија за ватросталне материјале. Састанак Комисије је одржан у Краљеву са следећим програмом предавања:

И. Будимир, Ђ. Поповић и Д. Маричић: „Корекција односа  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  у магнезитним ватросталним материјалима”.

— М. Влајић и И. Стаменковић: „Испитивање кохезије честица оксидних прахова у испреску”.

— В. Стојановић: „Одређивање зависности насипне тежине влажних синтер-магнезитних маса од гранулометријског састава”.

— Р. Јарић: „Добијање чистог магнезијумоксида”.

— Д. Продановић: „Могућност примене холојзита у производњи ватросталног шамотног материјала”.

Састанку је присуствовало 70 чланова Секције за керамику СХД.

4. Комисија за грађевинске материјале. Састанак Комисије је одржан у Новом Поповцу са следећим програмом предавања:

— В. Остерц: „Истраживања минералних сировина и цемента имеризионом методом у боји”.

— В. Царин: „Могућности истраживања оптичких карактеристика минерала клинкера помоћу универзалног микроскопа”.

— М. Московљевић: „Контрола технолошког процеса помоћу микроскопа”.

— Н. Лукић: „Индукована метода припремања кречњачко-пешчаног муља у зависности од квалитета лапорца”.

— М. Стефановић: „Допринос теорији компоновања сировина за производњу портланд цементног клинкера”.

— Б. Мендебаба: „Разматрања могућности производње зидарских цемента у нашој земљи”.

Састанку је присуствовало 23 члана Секције за керамику СХД.

5. Комисија за монокристале и металокерамику. Састанак Комисије је одржан у Београду са следећим програмом предавања:

— А. Валчић, М. Брекић и Р. Рокнић: „Утицај услова раста монокристала на крајњу густину дислокација”.

— М. Живковић и М. М. Ристић: „Неки проблеми зарастања и кретања изоловане поре у кристалу у току процеса синтеровања”.

— Н. Г. Какареи, В. Ј. Михецо, Ј. А. Сорин, Г. Ц. Самсонов, Љ. Николић, Д. Ускоковић и М. М. Ристић: „Анализа процеса синтеровања електронском парамагнетном резонансом”.

Састанку је присуствовало 25 чланова Секције за керамику СХД.

Дискусије по свим радовима биле су веома живе и интересантне.

На седницама Управног одбора Секције донесени су закључци о неколико значајних акција, међу којима треба истаћи следеће:

— да руководиоци комисија пруже стручну помоћ члановима Секције при писању радова и

— да Управа Секције помогне члановима да се најбољи стручни радови публикују у одговарајућим стручним часописима.

У оквиру активности на другом пољу Секција је у току протекле године на иницијативу Уније хемијских друштава дала своје мишљење и сугестије на номенклатуру у области ДЗА, Међународној конференцији за термичку анализу IUPAC-а.

Треба истаћи да је Секција за керамику и њена Управа одиграла значајну улогу у организовању II југословенског саветовања о синтезовању у Нишу — 4.—7. септембра. Усто је у заједници са Југословенским комитетом за ЕТАН (Секција за физичку хемију процеса синтезе материјала) организовала 21. XII следећа пленарна предавања:

— Проф. В. Ј. Шљуго (Кијевски политехнички институт — СССР): „Нови материјали у електроници”.

— Мр З. Хочолава (Институт за металургију — Тбилиси — СССР): „Материјали за електричне контакте”.

Секција такође има активну улогу у организовању III international Round Table on Sintering, који ће се одржати од 3.—8. септембра 1973. године у Херцег Новом. За овај скуп је до сада пријављено преко 60 реферата из свих земаља са свих континената.

Имајући у виду допринос председника Секције Дејана Делића науци о материјалима, International Team for Study of Sintering га је изабрао за свог почасног члана, при чему је преко декана Технолошко-металуршког факултета упућена специјална диплома.

Ценећи допринос Секције науци о синтеровању подпредседник Секције Момчило М. Ристић изабран је за члана International Liaison Committee IV, IV Међународне конференције о металургији праха која ће се одржати 17. до 20. јула 1973. године у Торонту.

Председник Секције је *Дејан Делић*.

Активност *Металуршке секције СХД* током 1972. године одвијала се устаљеном формом кроз месечне стручне састанке. На редовним и ванредним стручним састанцима Секције одржана су следећа предавања:

1. Кемал Капетановић, Металуршки институт, Зеница: „Утицај олигоелемената гарешких руда на особине меког челика”.

2. Д. Ђурковић, Институт за минер. и друге сировине, Београд: „Чисти метали у савременој науци и техници — наше могућности и резултати испитивања”.

3. Д. Вучуровић, ТМФ, Београд: „Актуелна питања постдипломских студија у свету и код нас”.

4. Р. Шотра, УМИ — Београд: „Новије тенденције у развоју процеса инокулације”.

5. К. Красић, Металуршки комбинат, Смедерево: „Производња у ливницама челика за последњих 10 година”.

6. Проф. Герхард, Институт за метале, Штутгарт: „Тешко топливи метали”.

7. Д. Вучуровић, И. Илић, М. Спасић, ТМФ, Београд: „Третирање југословенских руда методом хлоровања”.

8. Д. Вучуровић, ТМФ, Београд: „Савремено стање и перспективе развоја процеса за добијања никла из сиромашних руда”.

9. А. Чавић, „Пројметал”, Београд: „Структура и вискозитет трошки високих пећи са ВаО”.

10. М. Стефановић, Металуршки комбинат, Смедерево: „Развој Металуршког комбината Смедерево”.

Поред одржаних састанака и изложених предавања на њима припремљен је и програм Саветовања Металуршке секције у оквиру XVII саветовања хемичара СР Србије јануара 1973. године са укупно седам радова.

На састанцима Секције који су просечно трајали 90 минута присуствовало је у просеку 30 чланова.

У поређењу са радом Секције у прошлој години осећа се повећана активност и редовност у одржавању састанака, што се огледа у броју одржаних предавања. У самом раду Секције запажају се одређене новине у тематици излаганих предавања која су у овој години, поред оригиналних експерименталних истраживања укључила и проблематику изградње појединих металуршких капацитета.

Састанци Секције су у овој години искоришћени и као трибина за упознавање чланова Секције са проблематиком развоја наставе и образовања на Технолошко-металуршком факултету, актуелним питањима наградње постдипломских студија, како у нас, тако и у свету.

Активност Секције у овој години потврђује, на почетку године учињену претпоставку, да ће проширење проблематике радова излаганих на састанцима омогућити интензивнији рад и повећати интерес чланова за активнијим учешћем у раду Металуршке секције.

Председник секције је *Милан Пајевић*.

У оквиру *Флекхрохемијске секције СХД* одржана су следећа предавања:

- 17. I 1972. године — Д. Дражић: „Стогодишњица схватања електричног двојног слоја”.
- Д. Стојковић: „А. Фрумкин — живот и рад”
- 10. IV 1972. године — Др John Diggle, Универзитет у Камбери (Аустралија): „Растварање оксида и оксидних филмова”.
- 29. V 1972. године — И. Мекјавић, Хемијско-технолошки факултет у Сплиту: „Кинетика електродних процеса бизмута у присуству неких адсорбирајућих твари”.
- 20. VII 1972. године — Др М. Воннемау, директор лабораторије за електролизу CNRS, Bellevue, Француска: „Структура чврстих електрода и њихове електрохемијске особине”.
- 9. X 1972. године — Др Giulio Milazzo, проф. Универзитета у Риму: „Коефицијенти активности индивидуалних јонских врста”.

30. X 1972. године — Др Владислав Јуљевич Филиновски, сарадник Електрохемијског института Академије наука СССР: „Примена ротирајуће диск електроде са прстеном у изучавању кинетике електрохемијских реакција”.

Из изложеног види се да је у протеклој години одржано седам састанака Секција, на којима је изложено седам реферата.

Председник Секције је *Даринка Сивојковић*.

Рад Секције за хемију и технологију хране био је у протеклој години успешан и може се сматрати да ће ова млада Секција, која је формирана на подручју Подружнице у Новом Саду 1970. године, успети да оствари своје циљеве у 1973. години активирањем млађих колега са појединих факултета, института, завода из привредне коморе и из предузећа.

Из поднетих извештаја се види да су и ове године активно радиле: наставна секција, аналитичка секција, секција за хемију и технологију макромолекула, секција за текстилну хемију и текстилну технологију, спектрохемијска секција, секција за хемијско инжењерство, секција за керамику, електрохемијска секција и секција за хемију и технологију хране.

Извештаје нису поднеле следеће секције: радиохемијска секција, секција за угљ, нафту и петрохемију, секција за целулозу и папир, биохемијска секција. Секција за органску хемију, која је основана 1971. године, није се још конституисала. То не значи, међутим, мању активност хемичара-органичара, пошто су пленарна предавања, а нарочито предавања иностраних гостију задњих година била готово искључиво из органске хемије.

## VI. ПУБЛИКАЦИЈЕ ДРУШТВА

Уређивачки одбор Гласника хемијског друштва учинио је и у протеклој години максималан напор у циљу ажурирања и побољшања техничке опреме часописа. У току 1972. године завршено је штампање комплетног 1971. годишта — књига 36. Књига 37, односно 1972. годиште, делимично је одштампана (Јубиларни број, свеска 2 и 3-4). Остале свеске су у штампи и завршетак штампања целог годишта очекује се до краја фебруара 1973. Има изгледа да се у 1973. години постигне потпуна ажурност публикаовања Гласника.

„Хемијски преглед” има из године у годину све више претплатника: 1969—500, 1970—700, 1971—882, 1972—1046. Прва свеска за 1973. годину стигла је јуче и биће одмах дистрибуирана. Од свог поновног рођења у 1967. години, „Хемијски преглед” нема практично никакву финансијску помоћ и одржава се заиста крајњим напорима Друштва, нарочито његовог главног уредника *АЛЕКСАНДРА ЛЕКА*. Постоје, међутим, добри изгледи да Заједница за образовање материјално помогне „Хемијски преглед”. Редакција ту помоћ очекује у овој години.

## VII ИЗВЕШТАЈ БИБЛИОТЕКЕ ДРУШТВА ЗА 1972. ГОДИНУ

Библиотека Српског хемијског друштва је примила у току 1972. године 69 наслова страних часописа и 13 наслова домаће периодике. Библиотека је примила 496 свезака часописа:

из Аргентине	1 наслов
” Белгије	1 ”
” Бугарске	5 ”
” Чехословачке	6 ”
” Данске	1 ”
” Енглеске	1 ”
” Француске	2 ”
” Грчке	1 ”
” Индије	3 ”
” Јапана	12 ”
” Мађарске	5 ”
” Мексика	1 ”
” Пакистана	2 ”
” Пољске	4 ”
” Румуније	5 ”
” САД-а	11 ”
” СССР-а	5 ”
” Швајцарске	2 ”
” Венецуеле	1 ”

Свега: 69 наслова

Библиотека је у току 1972. године примила 6 књига, све из СССР-а. Југословенском библиографском институту су послати подаци о приновљеним часописима у току 1971. године.

VIII. РАД УПРАВНОГ ОДБОРА  
И ПРЕДСЕДНИШТВА СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

Управни одбор СХД који је изабран на прошлој скупштини конституисао се на својој првој седници одржаној 22. II 1972. године изабравши за председника ЂОРЂА ДИМИТРИЈЕВИЋА, за потпредседнике ДРАГОМИРА ВИТОРОВИЋА, МИЛОСАВА ДРАГОЈЕВИЋА, НИКОЛУ ДИМИТРИЈЕВИЋА И ВЕЛИМИРА ЦАНИЋА, за секретаре МИРОСЛАВА ГАШИЋА и ЈОВАНА ЈОВАНОВИЋА, за благајнике ДРАГУТИНА ДРАЖИЋА и ВЛАДИМИРА РЕКАЛИЋА, а за главног уредника „Гласника хемијског друштва” АЛЕКСАНДРА ДЕСПИЋА.

У току протекле године Управни одбор је одржао три седнице на којима је расправљао о припремама за Прославу 75-годишњице оснивања Друштва, припремама за Симпозијум о настави хемије, о организовању пленарних предавања, издавању часописа, раду подружница и секција Друштва, припремама за XVII саветовање хемичара СР Србије и III југословенском симпозијуму о хемији и технологији макромолекула, као и о текућим, административним, финансијским и техничким питањима.

За библиотекара Друштва је поново изабран СПАСОЈЕ ЂОРЂЕВИЋ, а за заменика ДОБРОЦВЕТОВ ЕКСАКУСТОДИЈАН.

Изабрани су уређивачки одбори „Гласника хемијског друштва” и „Хемијског прегледа”.

Председништво је у току протекле године одржало 12 седница на којима су разматрани текући проблеми Друштва и припремани састанци Управног одбора.

#### IX. XVII САВЕТОВАЊЕ ХЕМИЧАРА СР СРБИЈЕ СА III ЈУГОСЛОВЕНСКИМ СИМПОЗИЈУМОМ О ХЕМИЈИ И ТЕХНОЛОГИЈИ МАКРОМОЛЕКУЛА

Од 22. до 24. јануара 1973. године одржано је XVII саветовање хемичара СР Србије и III југословенски симпозијум о хемији у технологији макромолекула. На Саветовању је саопштено 100 научних радова из органске, аналитичке и физичке хемије, електрохемије, металургије, керамике, текстилне хемије и технологије и хемијског инжењерства. На састанку наставне секције одржано је 6 предавања, која третирају проблеме наставе хемије. На Симпозијуму о хемији и технологији макромолекула изложено је 85 научних радова из ове области.

У оквиру Симпозијума одржано је 9 пленарних предавања.

Синописи свих саопштених радова публиковани су у Гласнику хемијског друштва бр. 1 за 1973. годину.

XVII саветовање отворио је председник Друштва ЂОРЂЕ ДИМИТРИЈЕВИЋ, који је поздравио све присутне госте и чланове Друштва.

XVII саветовање хемичара СР Србије и III југословенски симпозијум о хемији и технологији макромолекула одржани су на Технолошко-металуршком факултету у Београду.

#### X. РАД СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА У 1973. ГОДИНИ

У једној од тачака дневног реда ове Скупштине биће поднет предлог плана рада за предстојећу годину, који ће истаћи најважније задатке. Извршавање ових задатака и осталих текућих послова, захтеваће од нашег Друштва и у 1973. години озбиљне напоре.

Треба организовати у Новом Саду XVIII саветовање хемичара СР Србије са Симпозијумом о нафти и петрохемији. Потребно је на време обезбедити финансијска средства конкуришући код Републичке заједнице за научни рад. Финансијска средства треба тражити као и до сада, у предузећима хемијске индустрије и високошколским установама и институтима. Уколико Симпозијум о нафти и петрохемији има југословенски карактер онда и за њега треба, заједно са одговарајућим органом Уније хемијских друштава Југославије тражити додатна финансијска средства.

У вези наших публикација важно је постигнуту ажурност Гласника хемијског друштва одржати и можда још побољшати. Финансијска средства за Гласник треба, као и ранијих година опет на време тражити



од Заједнице за научни рад, од Института за хемију, технологију и металургију, технолошко-металуршког факултета, природно-математичког факултета, Фармацеутског факултета и Покрајинске заједнице за научни рад из Новог Сада. И поред финансијских тешкоћа треба обезбедити настављање редовног излагања „Хемијског прегледа”. Треба испитати све могућности да се за његово излагање добије финансијска помоћ. С тим у вези треба тражити помоћ од Републичке заједнице образовања, пошто нам је са те стране таква помоћ обећана.

Настављање, у прошлој години започетог, ангажовања Друштва у стварању планова и програма наставе хемије у основним и средњим школама захтева, као прву меру, рад на спровођењу Закључака донетих на Симпозијуму о настави хемије — 1972. То ће бити велика обавеза, пре свега, наставних секција Друштва.

Обезбеђивање организације од најмање шест пленарних предавања еминентних страних и домаћих предавача, поред материјалних проблема носи у себи и проблем броја учесника — слушалаца који свакако, нарочито код млађих хемичара, треба повећати. То се може постићи само ако наши професори и истакнути хемичари-истраживачи буду активнији у правовременом пропагирању предавања међу млађим сарадницима. Ово је посебно важно, јер хемичари у нашој средини међусобно сувише мало говоре о хемији. Српско хемијско друштво ова чињеница изузетно много брине и рад на побољшању оваквог стања је велика обавеза Друштва.

Већ неколико година не задовољава рад Подружница у Нишу и Крагујевцу. Потребно је успоставити контакте са хемичарима у Нишу и Крагујевцу, потпомоћи чланове Друштва спремне да се прихвате обавеза и помоћи их највише могуће, пре свега узимајући учешћа у њиховим састанцима и помажући им при организацији предавања.

Пред Друштвом су и у 1973. години редовне обавезе обезбеђења материјалних средстава за нормалан рад канцеларије Друштва, рачуноводства и библиотеке. Рад Друштва је до сада обезбеђивала материјална помоћ Републичке заједнице за научни рад, Технолошко-металуршког факултета, Института за хемију, технологију и металургију, Одсека за хемијске и физичко-хемијске науке ПМФ, Фармацеутског факултета и Покрајинске заједнице за научни рад — Нови Сад. Та се помоћ мора и у предстојећој години остварити.

Управни одбор се нада, да се на основу овога извештаја може закључити да је делатност Српског хемијског друштва у 1972. години била успешна и моли Скупштину да му, пошто буду саслушани извештаји благајника и Надзорног одбора, да разрешницу.

„Le Bulletin de la Société chimique Beograd” est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l’Université à Beograd, de l’Institut de chimie, technologie et métallurgie, Beograd et de l’Université à Novi Sad

## SOMMAIRE — ИЗВОДИ

<i>Vojin D. Kršmanović, Miroslav J. Gašić i Milutin Stefanović: Uticaj C<sub>3</sub>- i CA-supstituenata na brzine izomerizacije steroidnih 5,6-Dibromo-derivata . . . . .</i>	341
<i>Jelena J. Bojanić, Milka O. Čorbić, Nada M. Đorđević and V. S. Pantić: Thymus Nucleohistons in Ageing and Thymus Involution . . . . .</i>	347
<i>Jelena J. Bojanović, Slobodanka M. Dugandžić, Radmila M. Šegović and Nada Đorđević: The Thymus Nucleic Acids in Newly Born and Adult Rats . . . . .</i>	354
<i>Mara Kliska-Matić and Momir Marinković: A Spectrometric Determination of Beryllium in Copper-Base Alloys With a Gas-Stabilized Arc . . . . .</i>	364
<i>Jelena S. Matić-Dobrosavljević: A Spectrographic Determination of Fluorine in Uranium and Its Oxides Using a Discharge Tube With a Hollow Cathode. . . . .</i>	373
<i>Dragutin M. Dražić, Lazar Ž. Vorkapić i Radoslav R. Adžić: Ugljene vazdušne elektrode za metal-vazduh baterije i galvanske gorivne spregove . . . . .</i>	380
<i>Rade M. Čosović and Dragica N. Đurković: Electrolytic Refining of Cadmium Using Amalgam Bipolar Electrodes . . . . .</i>	388
<i>Dragica N. Đurković et Srbobran M. Petrović: La raffination du bismuth par la méthode de la zone fondue . . . . .</i>	396

### Conseil de Rédaction:

Prof. dr ing. B. BOŽIĆ, prof. dr D. VITOROVIĆ, prof. dr V. VUKANOVIĆ, prof. dr ing. D. DELIĆ, prof. dr ing. M. DRAGOJEVIĆ, prof. dr A. LEKO, prof. dr M. MIHAILOVIĆ, prof. dr V. MIČOVIĆ, prof. dr M. MLADENOVIĆ, prof. dr ing. S. RADOSAVLJEVIĆ, prof. ing. S. RAŠAJSKI, prof. dr. Đ. STEFANOVIĆ, prof. dr M. STEFANOVIĆ, prof. dr D. SUNKO, prof. dr ing. V. CANIĆ

### Comité de Rédaction:

Prof. dr V. VAJGAND, prof. dr ing. J. VELIČKOVIĆ, dr M. GAŠIĆ, prof. ing. dr A. DESPIĆ, prof. dr ing. Đ. DIMITRIJEVIĆ, prof. dr ing. D. DRAŽIĆ, prof. ing. dr S. ĐORĐEVIĆ, dr D. JEREMIĆ, ing. D. JOVANOVIĆ, dr ing. S. JOVANOVIĆ, prof. dr ing. S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, dr LJ. LORENC, dr S. MLADENOVIĆ, dr ing. M. MUŠKATIROVIĆ, prof. dr ing. P. PUTANOV, prof. dr ing. V. REKALIĆ, prof. dr S. RIBNIKAR, prof. dr S. RISTIĆ, dr ing. M. ROGULIĆ, dr ing. I. STAMENKOVIĆ, dr A. STOJILJKOVIĆ, mr ing. M. TENC-POPOVIĆ, prof. dr M. ČELAP, prof. dr ing. V. ŠEĆPANOVIĆ, prof. dr P. TRPINAC

---

## **ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА — БЕОГРАД**

објављује оригиналне радове из свих области теоријске и примењене хемије.

Уредништво Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

**РАДМИЛА ЛУКИЋ**  
Технолошко-металуршки факултет  
Карнегијева 4/IV  
Пошт. фах 494, тел. 28-320

11001 *Београд*

---

Издавач: Српско хемијско друштво, Београд, Карнегијева 4  
Штампа: „Бирографика“ — Суботица, Трг Лазера Нешића 9

Phys. Sci.

SD



BOS

577

Књига 38 Volume

1973

Свеска 7-8 No.

GHDBAX 38 (7-8) 419-507 (1973)

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

Srpsko hemijsko društvo

# ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BEOGRAD

Уредник:  
АЛЕКСАНДАР Р. ДЕСПИЋ  
Заменик уредника:  
СЛОБОДАН В. РИВНИКАР

Rédacteur en chef:  
ALEKSANDAR R. DESPIĆ  
Rédacteur adjoint:  
SLOBODAN V. RIBNIKAR

Уредништво:  
Карнегијева ул. 4  
Београд

Rédaction:  
4, rue Carnegie  
Beograd

1973

Гласник Хем. друштва Београд  
Bull. Soc. chim. Beograd

„Гласник Хемичког друштва Београд“ је једновремено и научни часопис за теоријску и примењену хемију: Универзитет у Београду, Института за хемију, технологију и металургију, Београд и Универзитет у Новом Саду

## САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

<i>Boško V. Pavlović, Dragana V. Petrović and Natalija Ikonov:</i> A Contribution to the Investigation of the Changes of Spectral-Line Intensities of Traces in Arcs Burning in Tubes .....	419
<i>Dorde R. Stojaković, Slobodan D. Radosavljević and Vera Č. Šćepanović:</i> Influence of the Final Evaporation Temperature of Aqueous Ammonium Fluoride Solution on the Composition and Concentration of the Evaporated Solution .....	427
<i>Paula S. Putanov, Bojana D. Aleksić and Ana Terlecki-Baričević:</i> Investigation of Three-Component Zinc-Copper-Chromium Catalysts for Methanol Synthesis. III. Investigation of Ternary Systems with a Component Ratio Corresponding to Industrial Catalysts .....	433
<i>Bojana D. Aleksić and Ana Terlecki-Baričević:</i> Electric Conductivity of Unreduced Catalysts for Ammonia Synthesis as a Function of the Catalyst Preparation Method and the Nature of the Added Promoters .....	447
<i>Milutin Stefanović, Ljubomir Krstić and Slobodan Mladenović:</i> Heterocyclic Steroids with Furan Ring Fused to Ring A of Steroid Nucleus .....	463
<i>Živorad Čeković and Radava Kaličanin:</i> $\alpha$ -Lactone Intermediates. Peracids Oxidation of Diphenylketone .....	469
<i>Маријан Лаћан и Хусеин Цанић:</i> Прилог познавању хемије полиоксосојева р-кумена .....	475
<i>Vera J. Dražić:</i> Брзина реакције дехидрогенације етанола на платинској електроди .....	483
<i>Косића И. Николић, Надежда Р. Свећенски и Радомир Б. Појовић:</i> Кондуктометријско одређивање неких калцијумових соли органских киселина .....	493
<i>Zorka B. Vukmirović and Slobodan V. Ribnikar:</i> Carbon Isotope Effects in the Predissociation Spectrum of Phosgene (beleška) .....	499
<i>Miroslava M. Jančevska und Vasilka D. Prisaganec:</i> Über p-Hydroxy-Thio-benzoessäure-Toluidide (beleška) .....	503

### Савет редакције:

Проф. др инг. Б. БОЖИЋ, проф. др Д. ВИТОРОВИЋ, проф. др В. ВУКАНОВИЋ, проф. др инг. Д. ДЕЛИЋ, проф. др инг. М. ДРАГОЈЕВИЋ, проф. др А. ЛЕКО, проф. др М. МИХАИЛОВИЋ, проф. др В. МИЋЕВИЋ, проф. др М. МЛАДЕНОВИЋ, проф. др инг. С. РАДОСАВЉЕВИЋ, проф. инг. С. РАШАЈСКИ, проф. др Ђ. СТЕФАНОВИЋ, проф. др М. СТЕФАНОВИЋ, проф. др Д. СУНКО, проф. др инг. В. ЦАНИЋ

### Уређивачки одбор:

Проф. др В. ВАЈГАНД, проф. др инг. Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, др М. ГАШИЋ, проф. инг. др А. ДЕСПИЋ, проф. др инг. Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, проф. др инг. Д. ДРАЖИЋ, проф. инг. др С. ЂОРЂЕВИЋ, др Д. ЈЕРЕМИЋ, инг. Д. ЈОВАНОВИЋ, др инг. С. ЈОВАНОВИЋ, проф. др инг. С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, др Љ. ЛОРЕНЦ, др С. МЛАДЕНОВИЋ, др инг. М. МУШКАТИРОВИЋ, проф. др инг. П. ПУТАНОВ, проф. др инг. В. РЕКАЛИЋ, проф. др С. РИБНИКАР, проф. др С. РИСТИЋ, др инг. М. РОГУЛИЋ, др инг. И. СТАМЕНКОВИЋ, др А. СТОЈИЉКОВИЋ, др инг. М. ТЕНЦ-ПОВИЋ, проф. др М. ЂЕЛАЋИ, проф. др инг. В. ШЋЕПАНОВИЋ, проф. др П. ТРПИНАЦ

A CONTRIBUTION TO THE INVESTIGATION OF CHANGES  
IN THE SPECTRAL-LINE INTENSITIES OF TRACES  
IN ARCS BURNING IN TUBES

by

BOŠKO V. PAVLOVIĆ, DRAGANA V. PETROVIĆ and NATALIJA  
N. IKONOMOV

If an electric arc discharge takes place in a vertical tube of a small diameter then the conditions of the arc burning are not the same as in the case of a free-burning arc whose plasma is not limited by the walls of the tube. The application of such, or similar, wall-stabilized arcs was initially confined to physical investigations (1, 2, 3), but the stabilized arc has recently been described in the spectrochemical literature (4, 5) and also applied in spectrochemical analysis.

Vukanović and Georgijević (7) investigated spectral-line intensity differences between an arc in a tube and a free-burning arc and found that if an arc is burning in a tube it may give considerably lower line intensities.

In the present paper we try to treat the problem of changes in the spectral-line intensities by taking into account the radial distribution of temperature and electron concentration in the arc plasma.

THEORETICAL CONSIDERATIONS

The intensity  $I_{qp}$  of the atom line of element  $j$  can be calculated from the following equation, given in the spectrochemical literature (for example 8, 9):

$$I_{qp} = \frac{1}{4\pi} A_{qp} N_j h\nu_{qp} (1-x_j) \frac{g_{qj}}{Z_{aj}} \exp(-E_{aj}/kT) \quad 1.$$

where:  $A_{qp}$  is the probability of the transition  $q \rightarrow p$   
 $N_j$  is the total concentration of the element  $j$   
 $h$  is the Planck constant  
 $\nu_{qp}$  is the frequency of the transition  $q \rightarrow p$   
 $x_j$  is the degree of ionization of the element  $j$   
 $g_{qj}$  is the statistical weight of the upper level  $q$  of the element  $j$   
 $Z_{aj}$  is the partition function of the atom of the element  $j$   
 $E_{aj}$  is the excitation energy of the upper level  $q$  of the atom  $j$   
 $k$  is the Boltzmann constant  
 $T$  is the absolute temperature.

The degree of ionization  $x_j$  in the above equation can be calculated by means of the Saha equation if the temperature ( $T$ ) and the electron pressure ( $p_e$ ), or the electron concentration ( $n_e$ ), are known:

$$\frac{x_j}{1-x_j} p_e = c T^{3/2} \frac{g_j^+}{g_j} \exp(-E_{ij}/kT) \quad 2.$$

where:  $c$  is the velocity of light

$g_j^+/g_j$  is the ratio of the statistical weights of the ground levels of the ion and the atom of the element  $j$ .

$E_{ij}$  is the ionization energy of the element  $j$ .

The values  $g_{qj}$ ,  $A_{qp}$ ,  $E_{aj}$ ,  $v_{qp}$ ,  $E_{ij}$  and  $g_j^+/g_j$  are constant and independent of  $T$ , while others are functions of  $T$ , i.e. of  $r$ . Namely, if  $T(r)$  is known, then it is possible to find  $n_j(r)$ ,  $x_j(r)$ ,  $p_e(r)$  and  $Z_{aj}(r)$ . Therefore, if the radial distributions of temperature and electron concentration are experimentally determined we can compute the radial emission distribution  $I(r)$ , since the values of  $Z_{aj}$  can be taken from data given in the literature (10).

From the radial distribution of the emission  $I(r)$  per unit volume per unit solid angle, it is possible to compute the intensity of the spectral line by integration over a part of the source:

$$I_a = 2 \int_0^\infty I(r) dr \quad 3.$$

Since we take the vertical arc which is focused vertically and symmetrically on the vertical slit of the spectrograph, we can compute the spectral-line intensity by integrating the emission  $I(r)$  over the entire cross-section of the arc

$$I_c = 2\pi \int_0^\infty r I(r) dr \quad 4.$$

If the radial distributions of temperature and electron concentrations were the same in the plasma of a free burning arc and in an arc burning in a tube, then we could expect to have the same radial emission distributions in both cases. But, if the radial distributions of temperature and electron concentration are different, we could give a possible explanation of the spectral line intensity differences between an arc in a tube and a free burning arc.

From equation 1., which expresses the proportionality between the line intensity  $I_{qp}$  and the number of particles  $n_j$  in vapor phase, it can be concluded that, for a uniform source, the Boltzmann exponential factor  $\frac{1}{Z_{aj}} \exp(-E_{aj}/kT)$  and the ionization factor  $(1-x_j)$  are determined by the temperature and the electron pressure of the arc plasma. If we assume that these two factors have the same values in the plasma of a free burning arc and of an arc burning in the tube, then the line intensity will be proportional to the concentration of particles  $n_j$  in the plasma column. But if the temperature and the electron concentration in the plasma of a free burning arc differ from those in the plasma of an arc burning in a tube, it is to be expected that the spectral-line intensities of the element  $j$  will be different even if the assumption that the number  $n_j$  will be the same in both plasma columns is valid.

## EXPERIMENT AND RESULTS

The radial temperature distribution in the arc was experimentally determined by using the spectroscopic two-line method. The zinc impurities in the plasma allowed us to determine the temperature from the intensity ratio of the lines ZnI 307,206 nm and ZnI 307,59 nm. The transition probabilities were taken from (9).

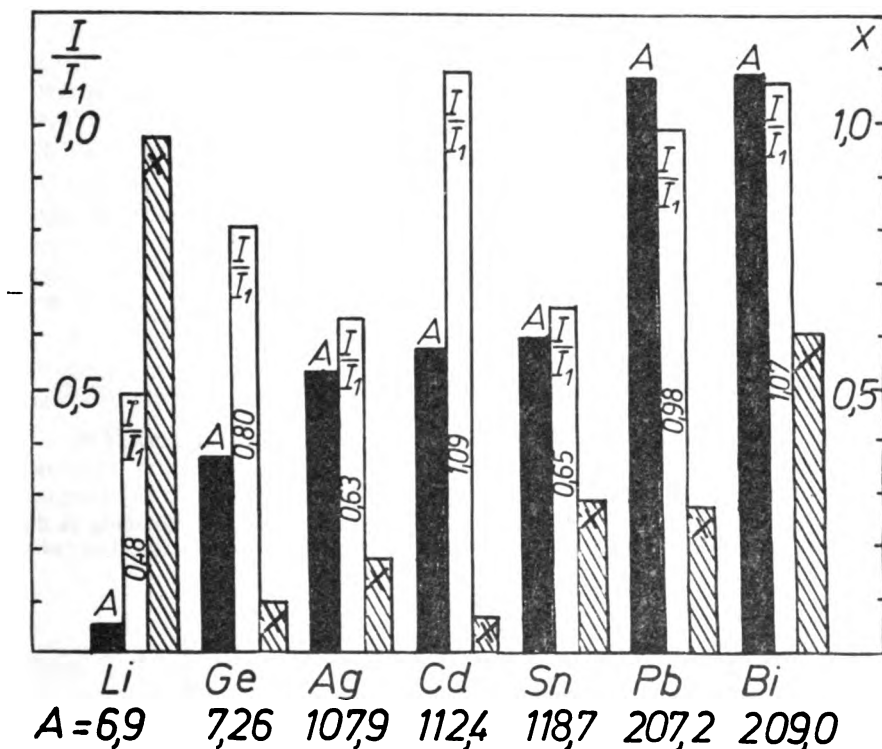
The radial distribution of electron concentration was experimentally determined from the intensity ratio ( $I^+/I$ ) of an ion-atom line pair. We used the lines MgII 279,6 nm and MgI 285,2 nm. The transition probabilities were also taken from (9).

The radial distribution of the radiation density was determined according to the Abel integral equation. The calculation was made with the aid of tables (11).

Experiments were performed with a 9A dc-arc burning freely in the air between graphite electrodes and in water-cooled brass tubes 12, 16 and 20 mm in diameter. All the tubes had openings towards the slit. The openings were covered with quartz plates.

A Zeiss PGS-2 spectrograph was used. The slit width was 40μ and its height 14 mm.

A part of data on intensity changes in spectral lines from plasma of the free burning arc and the arc burning in tubes are taken from the paper of Vukanović and Georgijević (7). Here we present these results graphically (Fig. 1).



$$\lambda = 323,26; 275,0; 328,07; 326,1; 284,0; 282,3; 289,79 \text{ nm}$$

Fig. 1. Graphically presented values of the atomic masses (A), degrees of ionization (x) and ratios I/I<sub>1</sub> of spectral-line intensities emitted from the arc burning in a water-cooled tube (ø 12 mm) and from the free-burning arc.

As we can conclude from the experiments, cadmium, lead and bismuth show practically no changes in the observed spectral-line intensities. Germanium shows an observable decrease in line intensity. Tin and silver show still larger decrease in spectral-line intensity. The largest one was observed with lithium, which has a low atomic mass and is highly ionized.

The effect observed was the most pronounced if the arc burnt in the tube 12 mm in diameter, but similar results were obtained with the arc burning in the tubes of larger diameters.

The radial temperature distributions of the arc burning in the water-cooled tubes 12, 16 and 20 mm in diameter are represented in Fig. 2. These values are compared with the corresponding radial temperature distribution in the free-burning arc.





## DISCUSSION OF RESULTS

Analyzing the experimental results on the ratios of spectral-line intensities from the plasma of the tube-burning and free-burning arc, as well as the results on the radial distribution of the temperature and the electron concentration, and considering the theoretical aspects of proportionality between the line intensities and factors involved in equation 1., we can conclude that it is difficult to find correlations between various factors affecting the spectral-line intensity which we obtained in our experiments.

It can be noticed that for Bi, Pb and Cd, practically there are no changes in line intensities between the tube-burning and free-burning arcs. Bismuth and lead are heavy elements, while cadmium has an atomic mass lower by a factor of about 2 than that of Bi and Pb. The degree of ionization of Cd is almost negligible.

Germanium has also a low degree of ionization, but shows an observable decrease in line intensity. Tin and silver show still greater intensity decrease, although their degrees of ionization are higher than that of germanium. The largest decrease in spectral line intensity is observed with lithium, which has a low atomic mass and is highly ionized.

The changes observed cannot be explained only as a consequence of the change in the plasma temperature or in the electron pressure. No doubt transport phenomena of particles in plasma must also be involved.

The concentration  $n_j$  in the plasma is determined by evaporation and transport processes, whose effects also depend on the temperature. It is assumed (8) that the number  $N_j$  of particles of an element  $j$  present in the arc is defined by an equation of the form

$$\frac{dN_j}{dt} = Q_j - \lambda_j N_j \quad 5.$$

where  $Q_j$  is the number of particles of the element  $j$  entering the arc in unit time;

$\lambda_j$  is a constant that determines the rate at which the particles leave the discharge;

$t$  is the time interval.

In the steady state we shall have

$$N_j = \frac{Q_j}{\lambda_j} = Q_j \tau_j \quad 6.$$

where  $\tau_j$  is the mean time spent by particles of the species  $j$  in the arc. The mean time  $\tau_j$  is related to the mean concentration  $\bar{n}_j$  of particles in the arc discharge volume ( $V_{arc}$ ) as follows:

$$\bar{n}_j = \frac{N_j}{V_{arc}} = \frac{Q_j \tau_j}{V_{arc}} \quad 7.$$

Since we have

$$\bar{n}_j \propto I_{qp}$$

we can conclude that we shall also have

$$\tau_j \propto I_{qp} \quad 8.$$

i.e. the spectral-line intensity of atom  $j$  is proportional to the mean time  $\tau_j$  spent by the atom  $j$  in the discharge zone of the arc. The mean time depends on transport processes occurring in the arc plasma.

If we compare the line intensity ratio  $I/I_1$  of different elements from Figure 1., we can notice that the largest decrease in this ratio is observed with Li which has the lowest atomic mass among the elements investigated. Similarly, if we consider other results, i.e. the behaviour of other investigated elements, we can conclude that the ratio  $I/I_1$  depends not only on radial distributions of temperature and the electron concentration in the arc plasma but also on transport phenomena of particles involved in the arc plasma.

Namely, from equations 1. and 8. written for tube-burning and free-burning arcs, we have

$$\frac{I_{\text{tube}}}{I_{\text{free}}} = \frac{I}{I_0} = \frac{n}{n_0} \frac{1-x}{1-x_0} \exp - \frac{E_a}{k} \left( \frac{1}{T_0} + \frac{1}{T} \right) \quad 9.$$

from which we see that the spectral-line intensity may be proportional, besides to the ratio of the ionization factor and the Boltzmann factor, to the ratio of the concentrations  $\frac{n}{n_0}$  and to the ratio of the mean residence times  $\frac{\tau}{\tau_0}$  in the tube-burning arc and the free-burning arc:

$$\frac{I}{I_0} \propto \frac{n}{n_0} \propto \frac{\tau}{\tau_0} \quad 10.$$

where the quantities referring to the free-burning arc are denoted by the subscript "0".

Therefore, to explain the experimental results on spectral-line intensity changes given in Fig. 1, it would be necessary to take into account — besides the possible effects of electron concentration and temperature of the arc plasma on the spectral-line intensities (Equat. 9) — even the mean residence time of particles of the observed elements in the arc plasma.

#### SUMMARY

The spectral-line intensities of some elements in an arc burning in a water-cooled tube differ from those in a free-burning arc. The radial temperature distribution and the radial distribution of the electron concentration in the arc burning in a water-cooled tube and in the free-burning arc were investigated in order to explain the possible influence of the arc plasma temperature and the electron concentration on the variations of the spectral-line intensities.

*Acknowledgements.* — The authors are grateful to the Serbian Republic Research Fund for financial support.

The authors also wish to express their gratitude to Prof. Dr. V. Vukanović for valuable discussions and suggestions.

Institute of Chemistry,  
Technology and Metallurgy,  
Belgrade, Yugoslavia

Received January 29, 1973

Department of Physics,  
Faculty of Technology and Metallurgy  
Belgrade, Yugoslavia

Department of Physical Chemistry,  
Faculty of Science  
Belgrade, Yugoslavia

## ИЗВОД

### ПРИЛОГ ИСПИТИВАЊУ ПРОМЕНА ИНТЕНЗИТЕТА СПЕКТРАЛНИХ ЛИНИЈА ЕЛЕМЕНАТА У ТРАГОВИМА, У ЛУКУ КОЈИ ГОРИ У ЦЕВИМА

од

БОШКА В. ПАВЛОВИЋА, ДРАГАНЕ В. ПЕТРОВИЋ и НАТАЛИЈЕ Н.  
ИКОНОМОВ

Упоредјујући интензитете спектралних линија неких елемената у луку који гори у цевима различитих пречника (12, 16 и 20 mm) са интензитетима истих спектралних линија добивених у луку који слободно гори, нађено је да постоји разлика. Испитујући факторе на основу којих може да се објасни ова разлика, одређивана је радијална расподела температуре и радијална расподела електронске густине у плазми лука који гори у цевима различитих пречника хлађених водом и у луку који слободно гори. Нађено је да промена радијалне расподеле ових величина доприноси промени у интензитету спектралних линија испитиваних елемената, али да је потребно узети у обзир и транспортне феномене у плазми лука ради потпунијег разумевања.

Институт за хемију, технологију  
и металургију, Београд

Примљено 29. јануара 1973.

Катедра за физику,  
Технолошко-металуршки факултет, Београд

Катедра за физичку-хемију,  
Природно-математички факултет, Београд

## REFERENCES

1. *Finkelburg W., Maecker H.*, Elektrische Bögen und thermisches Plasma, Handbuch der Physik, Vol. 22; pp. 254–444; Springer Verlag, Berlin, 1956.
2. *Schmitz G., Patt H. J., Uhlenbusch J.*, Zeitsch. Physik **173**, 552 (1963).
3. *Zheendaev Zh. Zh., Nesmachnaya I. Ya., Polovikov A. I.*, Engel'sht, Trudy I mezhvuzovskoi konferencii po himii i fizike nizkoterperaturnoi plazmy, pp. 297–301; Izd. Moskovskogo Universiteta, 1971.
4. *Doerffel K., Lichtner J.*, Spectrochim. Acta **22**; 1245 (1966).
5. *Holdt G., Hoffmann E.*, Z. Anal. Chem. **225**; 114 (1967).
6. *Raab H., Bögerhansen*, Spectrochim. Acta **25**; 183 (1970).
7. *Vukanović V., Georgijević V.*, Bull. Boris Kidrič Inst. Nucl. Sci. **16**; 347 (1965).
8. *Vukanović V.*, Emissionsspektroskopie; Akademie Verlag, Berlin, 1964; pp. 9–20.
9. *Boumans P. W. J. M.*, Theory of spectrochemical excitation; Hilger and Watts, Ltd., London, 1966.
10. *Drawin H. W., Felenbok P.*, Data for plasmas in local thermal equilibrium; Gauthier-Villars, Paris, 1965.
11. Tabellen für die Lösung der Abelschen Integralgleichung; Akademie Verlag, Berlin 1960.

THE EFFECT OF THE FINAL EVAPORATION TEMPERATURE  
OF AQUEOUS AMMONIUM FLUORIDE SOLUTION ON THE  
COMPOSITION AND CONCENTRATION OF THE EVAPORATED  
SOLUTION

by

DORĐE R. STOJAKOVIĆ, SLOBODAN D. RADOSAVLJEVIĆ  
and VERA Č. ŠĆEPANOVIĆ

In connection with investigations concerning an earlier proposed (1) method of anhydrous HF preparation from hexafluorosilicic acid — by which  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  is treated with  $\text{NH}_3$ , the resulting  $\text{NH}_4\text{F}$  solution is evaporated to dryness and the salt mixture obtained is decomposed by treating with concentrated sulfuric acid — we report in this paper our investigations of the changes which accompany the evaporation of aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Ammonium fluoride undergoes the following thermal dissociation (2, 3, 4):



The decomposition according to Eq. (1) begins at temperatures somewhat below  $100^\circ\text{C}$  (1 at), while reactions (2) and (3) (decomposition of  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  produced by reaction (1)) start at higher temperatures. It follows that on evaporation of a  $\text{NH}_4\text{F}$  solution one should expect these changes: 1. the presence of a  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  mixture in the evaporated solution; 2. some losses in fluorine component. In this work we investigated the effect of the final evaporation temperature on:

1. the degree of loss in fluorine component
2. the  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  molar ratio in the evaporated solution
3. the concentration of the evaporated solution.

EXPERIMENTAL

The evaporation experiments were carried out at atmospheric pressure starting with a 10.72% wt.  $\text{NH}_4\text{F}$  solution contained in an open stainless steel vessel. The solution was evaporated up to a definite final temperature and the evaporated solution was afterwards quantitatively analyzed to find its fluorine and ammonia contents. The results obtained were used to calculate the three quantities mentioned above.

## RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1. shows the dependence of the degree of the fluorine component loss on the final evaporation temperature.

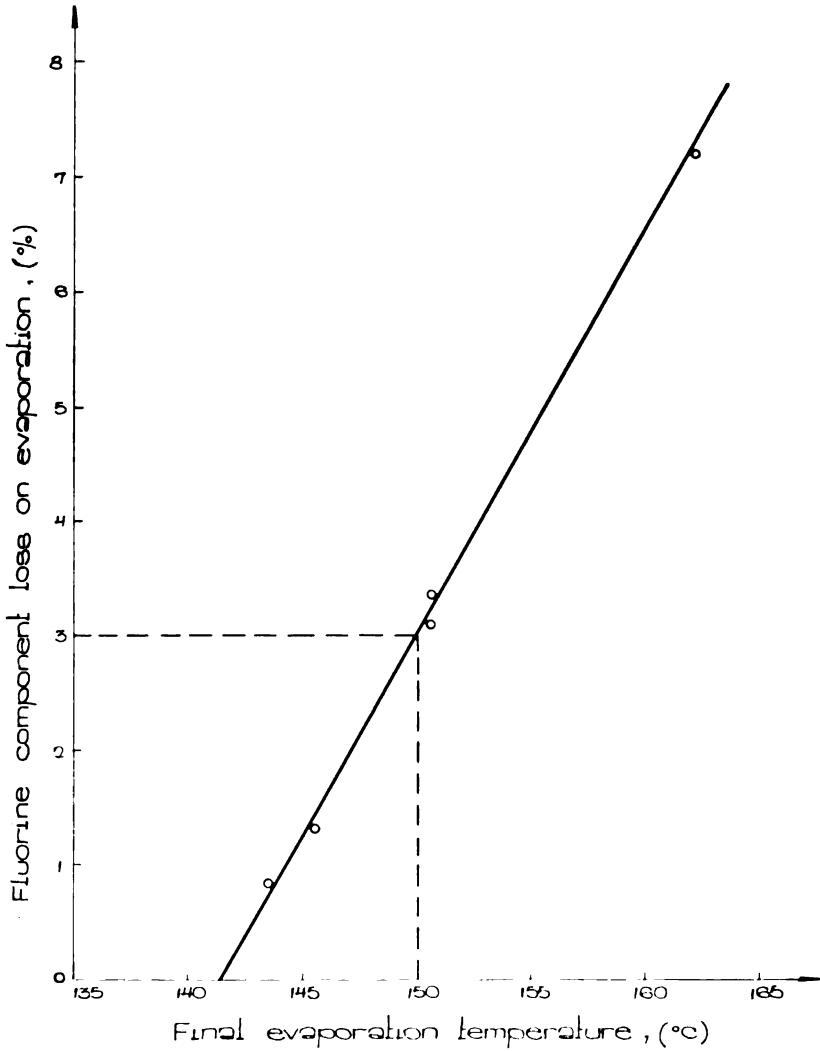


Fig. 1. Dependence of the degree of fluorine component loss on the final evaporation temperature

Fig. 2. shows the dependence of the evaporated solution's composition on the final evaporation temperature. The composition mentioned is expressed as the  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  molar ratio in the evaporated solution.

Fig. 3. shows the dependence of the evaporated solution's concentration on the final evaporation temperature.

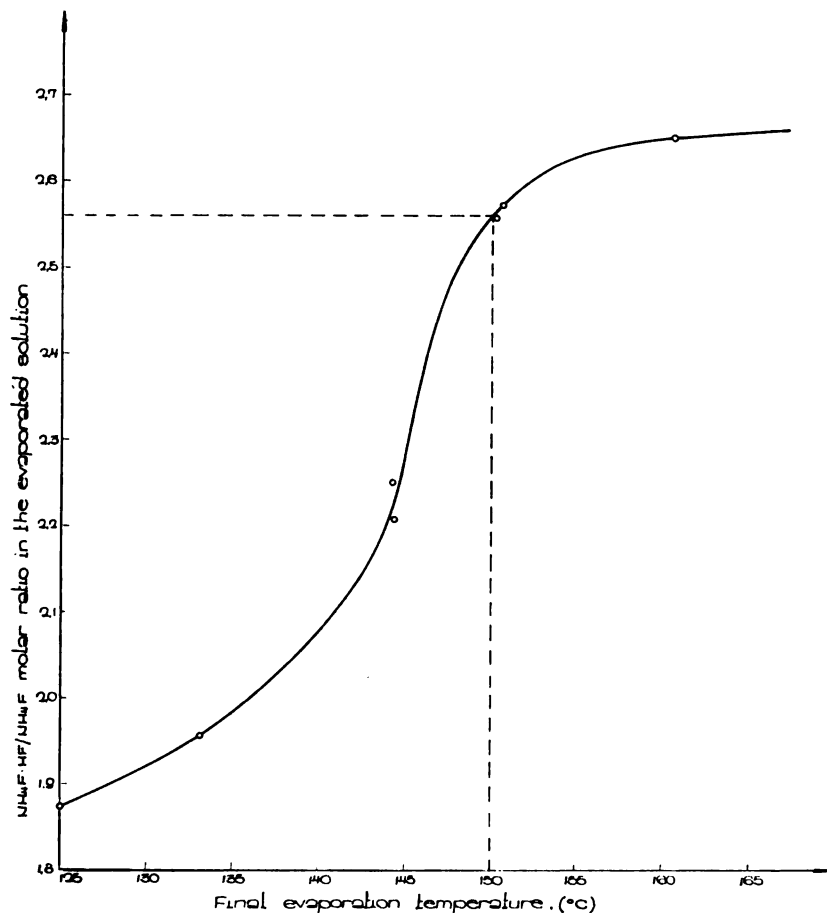


Fig. 2. Dependence of the composition of the evaporated solution on the final evaporation temperature

From the results presented in the three diagrams the following can be concluded:

1. The losses in the fluorine component begin to appear as the final evaporation temperature exceeds  $140^\circ\text{C}$  and after that increase linearly as the final evaporation temperature raises.

2. The  $\text{NH}_3$  evolution, according to Eq. (1), is accelerated as the final evaporation temperature raises, i.e. the  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF} / \text{NH}_4\text{F}$  molar ratio in the evaporated solution increases. The slope of the curve shown in Fig. 2 decreases above  $155^\circ\text{C}$ , which indicates that at these temperatures the rates



of reactions (2) and (3) are considerably higher than that of reaction (1). This causes  $\text{NH}_3$  and HF to leave the system at nearly equal rates so that the  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  molar ratio in the evaporated solution tends to preserve a constant value.

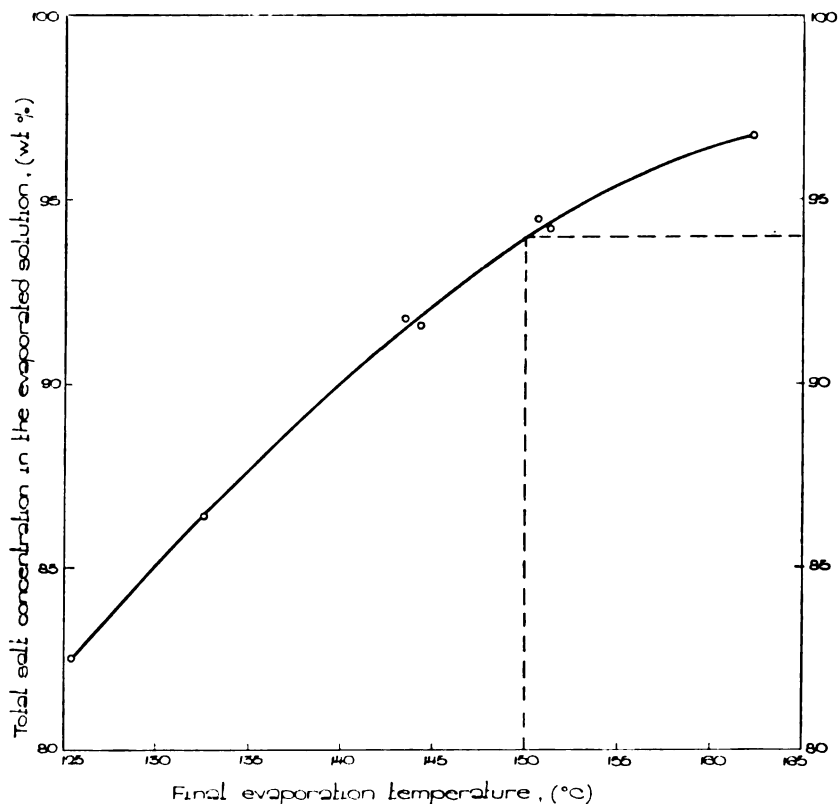


Fig. 3. Dependence of the concentration of the evaporated solution on the final evaporation temperature

3. At temperatures above  $150^\circ\text{C}$  the solution concentration increases more slowly with increasing final evaporation temperature, i.e. the slope of the curve shown in Fig. (3) decreases. The cause of this is a higher reaction rate of reactions (2) and (3) at these temperatures: not only water but also HF and  $\text{NH}_3$  then leave the system so that the concentration of the solution changes only slightly.

In the case the evaporated  $\text{NH}_4\text{F}$  solution is used for subsequent preparation of anhydrous HF (1) the optimal final evaporation temperature seems to be about  $150^\circ\text{C}$ . Higher temperatures would cause a too high loss in fluorine component, while at lower temperatures the evaporated solution still contains considerable percentage of water which alone would make

the preparation of anhydrous HF more difficult. From Figs. (1), (2), and (3) it can be seen that a  $\text{NH}_4\text{F}$  solution evaporated to  $150^\circ\text{C}$  has the following characteristics:

- total salt concentration: 94%wt.
- $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  molar ratio: 2.56
- fluorine component losses on evaporation: 3%

In other words, such a product contains 60%wt. of fluorine and 31.2%wt. of ammonia.

### SUMMARY

The changes which accompany evaporation of an aqueous solution of ammonium fluoride were investigated, particularly the effect of the final evaporation temperature on the composition and concentration of the evaporated solution. It was found that losses in fluorine component begin to appear as the final evaporation temperature exceeds  $140^\circ\text{C}$  and that the concentration of the evaporated solution and its  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  molar ratio change comparatively slightly once the final evaporation temperature is above  $150^\circ\text{C}$  and  $155^\circ\text{C}$ , respectively.

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

Received December 28, 1972

### ИЗВОД

#### УТИЦАЈ КРАЈЊЕ ТЕМПЕРАТУРЕ УПАРАВАЊА РАСТВОРА АМОНИЈУМ-ФЛУОРИДА НА САСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИЈУ УПАРЕНОГ РАСТВОРА

од

БОРБА Р. СТОЈАКОВИЋА, СЛОБОДАНА Д. РАДОСАВЉЕВИЋА и  
ВЕРЕ Ч. ШЊЕПАНОВИЋА

Испитане су промене које се дешавају при упаравању воденог раствора амонијум-флуорида, посебно утицај крајње температуре упаравања на састав и концентрацију упареног раствора. Нађено је да губици флуора почињу да се јављају када крајња температура упаравања пређе  $140^\circ\text{C}$  и да се концентрација упареног раствора и молски однос  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  у њему сразмерно мало мењају када крајња температура упаравања једном пређе  $150^\circ\text{C}$ , односно  $155^\circ\text{C}$ .

Технолошко-металуршки факултет  
Универзитета у Београду  
Институт за хемијска, технолошка и  
металуршка истраживања, Београд

Примљено 28. децембра 1972.

REFERENCES

1. *Boguslavskii, I. M., Volkovich, S. I., Kazakova, S. B., Bogdanova, N. S.*, Khim. Prom., **7**, 450 (1961).
2. *Simons, J. H.*, Fluorine Chemistry, Academic Press Inc., New York, 1950, p. 29.
3. *Kausch, O.*, Flussäure, Kieselflussäure und deren Metallsalze, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1936, p. 101.
4. *Ryss, I. G.*, Khimiya ftora i ego neorganicheskikh soedinenii, Goskhimizdat, Moskva, 1956, p. 123, 707.

AN INVESTIGATION OF THREE-COMPONENT ZINC-COPPER-  
-CHROMIUM CATALYSTS FOR METHANOL SYNTHESIS.

III. INVESTIGATION OF TERNARY SYSTEMS WITH  
A COMPONENT RATIO CORRESPONDING TO  
INDUSTRIAL CATALYSTS

by

PAULA S. PUTANOV, BOJANA D. ALEKSIĆ and  
ANA TERLECKI-BARIČEVIĆ

Zinc-chromium and zinc-copper-chromium catalysts so far used in industrial production of methanol contain zinc oxide, which is their basic and predominant component. The amount of zinc oxide in three-component catalysts varies from 38 to 75%, as reported in papers dealing with the composition of industrial catalysts (2, 5, 7, 9, 10). Copper oxide is the second active component and represents the most sensitive one as regards the thermal resistance and chemical stability. The content of copper oxide varies from 9 to 25%. In most industrial catalysts, the amount of chromium sesquioxide does not vary much, from 25 to 30%, so that changes in the composition of these catalysts may be due to those in the zinc to copper ratio. Since, besides the chemical composition, the mode of formation also has a dominant influence on catalyst properties, it is necessary to investigate these two parameters simultaneously.

So far, our investigations of three-component catalysts containing copper, zinc and chromium, involved binary mixtures of zinc and chromium and copper and chromium with a ratio of components required for chromate formation (11), and a ternary system in which the ratio of zinc to copper corresponded to that in the chromite (12). The molar formula of this catalyst was  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{CuO}$ .

These investigations have shown that not only the chemical composition, but also the method of sample preparation affects the phase composition of the catalyst in the temperature interval important for the use of the catalyst. It has also been shown that thermal transformations taking place during preparation of the three-component system represent a complex combination of processes investigated in corresponding two-component systems.

An analysis of the elementary composition of industrial catalysts has proved that the composition of catalysts with optimal activity differs from the stoichiometric ones corresponding to chromites, hence it is interesting

to determine to what extent the activity is related to the different composition under the working conditions of the catalyst. The molar formula of the catalyst chosen for these investigations is  $\text{ZnO} \cdot 0.26 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.25 \text{CuO}$ , which corresponds to the following content of oxides: ZnO 57.4,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  28.1, CuO 14.4 wt%. A catalyst of this composition was investigated by the BET, DTA, TG and electric conductivity methods described in earlier papers (11, 12).

#### SYNTHESIS OF SAMPLES

The investigated catalysts were synthesized by the impregnation method, varying the sequence of component addition. However, for the sake of comparison with the results of previous investigations, one sample was synthesized by co-precipitating all the three components in the form of hydroxides.

The synthesis of catalysts was carried out by the same procedure as in the case of the corresponding impregnated and precipitated bi- and three-component samples investigated previously (11, 12).

The synthesis procedure, the sequence of component addition denoted symbolically, and the bivalent metal ratio determined by chemical analysis are given in Table 1.

TABLE 1

*Synthesis of zinc-copper-chromium catalysts and the Cu/Zn ratios determined by chemical analysis*

Sample No	Synthesis procedure	Exp. determined Cu/Zn ratio (calculated Cu/Zn=0.248)
M-9	$(\text{ZnO} + \text{CuO}) + \text{CrO}_3\text{aq}$	0.241
M-10	$(\text{ZnO} + \text{CrO}_3\text{aq}) + \text{CuO}$	0.232
M-11	$(\text{CuO} + \text{CrO}_3\text{aq}) + \text{ZnO}$	0.262
M-12	$(\text{ZnO} + \text{CrO}_3 + \text{CuO}) + \text{H}_2\text{O}$	0.232
M-13	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$	0.237

The deviations of the experimentally determined copper to zinc ratios are within the limits of accuracy of the applied analytical method.

According to former reports on the two-component catalyst in the reaction of methanol synthesis (1, 3, 4, 6) only transition forms between the starting mixture of components and the stable spinel of zinc and chromium are active. A thermal analysis of two-component and three-component systems of species involved in the catalysts for methanol synthesis has shown that stable spinels are formed at temperatures exceeding 500°C. However, the determination of the part of bivalent elements entering in transition chromium compounds by a simple chemical analysis is not reliable because the solubility of intermediary chromites does not differ considerably from the other present compounds of copper and zinc. Therefore, some of the

synthesized samples were annealed in air for one and a half hour up to 650°C, where the formation of insoluble spinel was to be expected. The assumption was made that the relative distribution of chromium between bivalent metals remains the same in the entire interval of catalyst thermal treatment, the crystal structure being changed, only. After annealing and cooling, the samples were subjected to chemical analysis. For this purpose the method of selective dissolution in 1:10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or 18% HCl of the zinc and copper oxide not entering in the spinel was applied.

A chemical analysis has shown that the total amount of chromium is in indissoluble trivalent form. Both bivalent metals partly form an insoluble chromite spinel and partly remain as free oxides.

The results of analysis of the impregnated catalyst, M-12, are shown in Table 2.

TABLE 2  
*Selective analysis of the catalyst M-12*

Components	ZnO, wt%	CuO, wt%
Added amounts	57.5	14.4
Found		
Total	57.1	13.4
Soluble	42.8	11.0
Entered in spinel	14.3	2.4

The added chromium sesquioxide, amounting to 28.1%, all of which was found to be in the chromite form, could theoretically bind 15.06% ZnO or 14.8% CuO if it reacts with only one of the bivalent metals.

Hence it may be concluded that the percentage of zinc oxide reacted to the spinel is much higher than that of copper oxide, which points out that chromium trioxide is bound in the spinel to both bivalent metals but not in equal molar ratios. This is to be expected taking into account the method of catalyst synthesis and reactivities of zinc and copper oxides.

The real densities and specific surfaces of samples dried at 110°C and annealed at 650°C are shown in Table 3. As in the case of the binary mixtures and ternary stoichiometric mixtures investigated previously, impregnated samples show higher densities and smaller specific surfaces than the precipitated samples consisting of hydrated oxides of corresponding metals.

TABLE 3  
*Real densities and specific surfaces of various catalysts*

Sample No	Dried at 110°C		Annealed at 650°C	
	d, g/cm <sup>3</sup>	s, m <sup>2</sup> /g	d, g/cm <sup>3</sup>	s, m <sup>2</sup> /g
M-9	3.72	12.8		
M-10	3.69	23.4		
M-11	3.67	14.6		
M-12	3.58	15.4	5.24	5.6
M-13	2.62	94.4	4.90	7.7

## THERMAL ANALYSIS

The thermogravimetric analysis of samples carried out at temperatures up to 800°C in air shows that all the samples undergo a gradual loss of weight over the entire temperature range. As pointed out by the thermograms of several impregnated and precipitated samples shown in Fig. 1, the difference between impregnated and precipitated catalysts is mainly expressed in the intensity of these losses, which results from different contents of water and different bonds of OH groups in chromium compounds. The number of steps is the same in all the samples but the temperature intervals of corresponding steps differ for samples synthesized by different methods. The last step of weight losses in all cases takes place within the

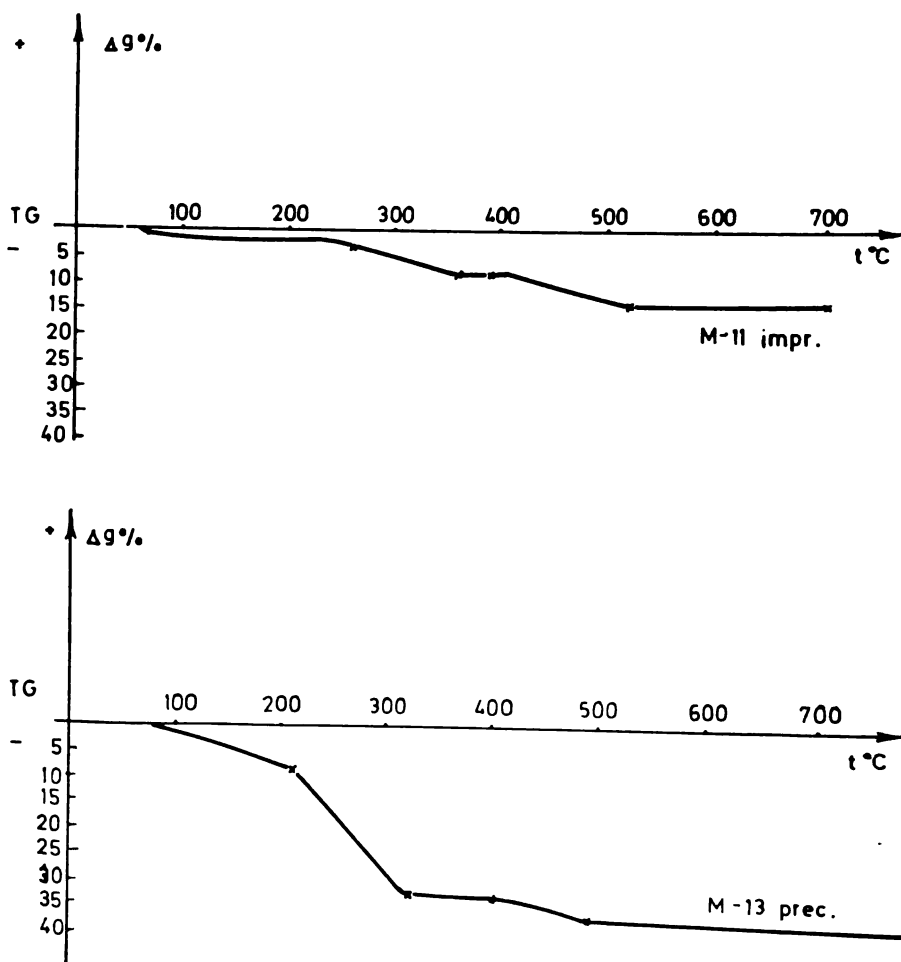


Fig. 1. Thermogravimetric curves for an impregnated and a precipitated sample.

same temperature interval beginning at 400–420°C and ending at 500–520°C. After this temperature the weight remains constant in all the samples.

A comparison of the results of previous thermogravimetric investigations of binary mixtures of zinc and chromium and ternary systems with a stoichiometric zinc to chromium ratio required for chromite formation (11, 12) has shown that processes of water and oxygen removal in precipitated samples proceed continuously with a sharp change in the intensity of weight loss at about 350°C. The three-component catalysts investigated in the present work also show gradual loss of weight in precipitated samples, while the impregnated catalysts in all cases show several steps of weight loss.

The differential thermal analysis of industrial three-component catalysts has shown that all impregnated samples, irrespective of the sequence of component addition, have almost identical thermal effects. The sample M-12, in which all components were first mixed in dry form and then formed with water as a paste, differs only by the absence of effect at 320–330°C. The endothermic effect at about 360°C includes two endothermic processes-

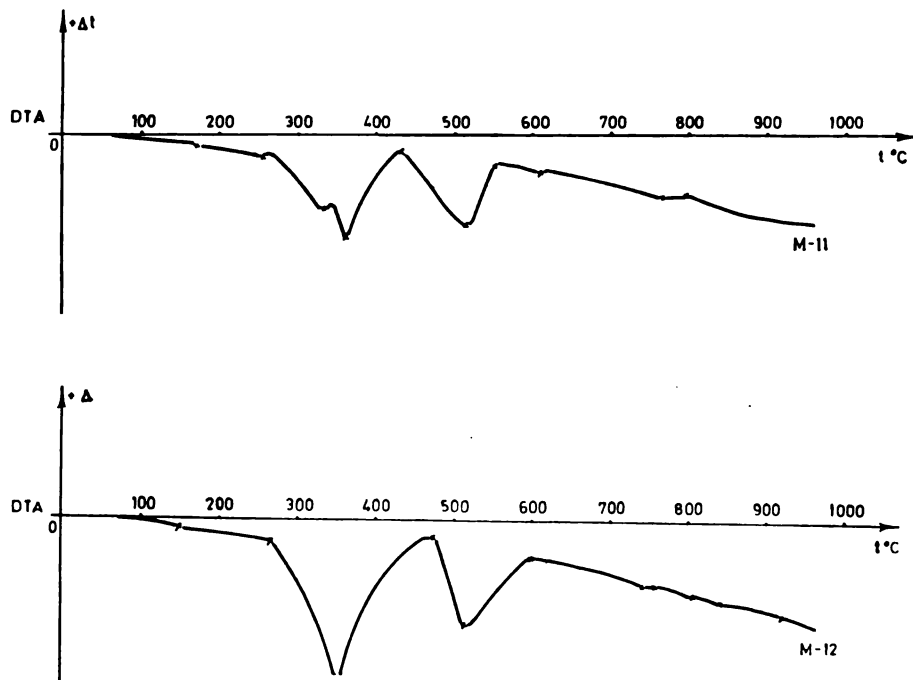


Fig. 2. Differential-thermal curves for samples impregnated in different sequences.

-complete removal of water and release of oxygen from the chromates formed. In this region the endothermic decomposition of chromates begins, and is completed by an intense effect at about 514°C. The weak effect at about



320°C indicates the beginning of gradual deoxidation of chromic acid, but the fact that it also appears in precipitated samples does not allow us to draw a reliable conclusion. In this region, partial decomposition of zinc chromates also takes place.

Precipitated catalysts show stronger dehydration up to 200°C, an intense endothermic effect beginning at about 220°C and ending at about 240°C, immediately followed by another more intense endothermic effect whose maximum is at about 270°C. The fact that in precipitated samples, too, retardation occurs in the interval 310–320°C is significant. As distinct from impregnated samples, these catalysts have an exothermic reaction with maximum at about 410°C, which corresponds to the crystallization of chromium oxides. Here, too, at temperatures above 520°C gradual formation of spinels takes place, somewhat more clearly pronounced than in impregnated catalysts (Fig. 3).

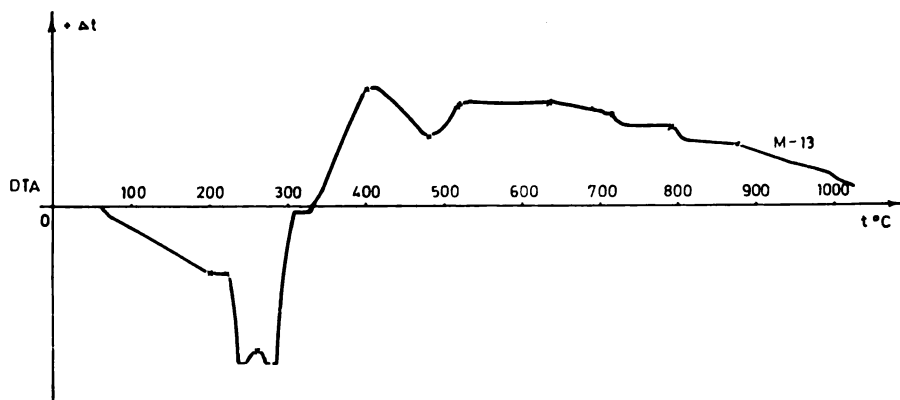


Fig. 3. Differential-thermal curves for a precipitated sample.

In comparing the results of the thermal analysis of these samples with those of previous investigations of binary mixtures and ternary systems with higher chromium contents, one finds some common characteristic effects: endothermic decomposition of chromates at temperatures of about 500°C in impregnated samples, exothermic effect of chromium oxide crystallization at temperatures of about 400°C, effects following the formation of spinels at temperatures above 580°C. There are differences in dehydration processes, which implies different formation of hydrates and hydroxy chromates depending on the chemical nature and amount of the elements present.

It may be pointed out that there is more similarity between three-component catalysts with a stoichiometric ratio of zinc to chromium required for chromite formation and binary mixtures than in the case of industrial catalysts, as illustrated by the thermogravimetric curves shown in Fig. 4.

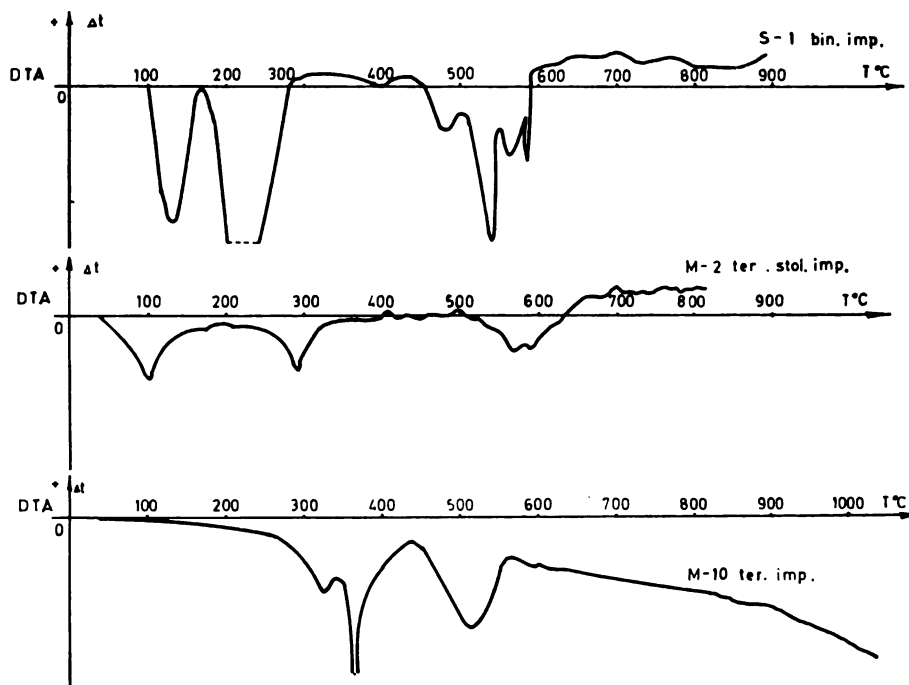


Fig. 4. Differential-thermal curves for samples of binary, ternary stoichiometric and ternary industrial catalysts.

#### ELECTRIC CONDUCTIVITY

Along with the thermal analysis of industrial catalysts, change in their electric conductivity was observed on heating nonreduced forms at a temperature of  $450^{\circ}\text{C}$ . At this temperature the catalyst tablets were stabilized for one hour and then their conductivity measured on cooling. As in the case of previous investigations, a compensation method of resistance measurement in direct current was applied in a sandwich type cell with Pt-electrodes.

The impregnated catalysts (from M-9 to M-12) undergo the same change in electric conductivity at the temperature increases. The electric conductivity of all these samples in air increases at a continual rate over the entire investigated temperature range excepting the small retardation at temperatures between  $350^{\circ}\text{--}400^{\circ}\text{C}$ . Figure 5 presents curves for electric conductivity as a function of the reciprocal value of absolute temperature for the impregnated catalysts M-11 and M-12 obtained on heating and cooling.

On colling the tablets stabilized at  $450^{\circ}\text{C}$ , in most samples the conductivity changes continuously with temperature, while in some of them slight reflections are observed at the same temperatures as in the case of heating. On heating the tablets of these catalysts in vacuum, no retardation is observed at temperatures of  $350\text{--}400^{\circ}\text{C}$ . Such conductivity change in vacuum may be ascribed to the faster and more uniform separation of water and oxygen

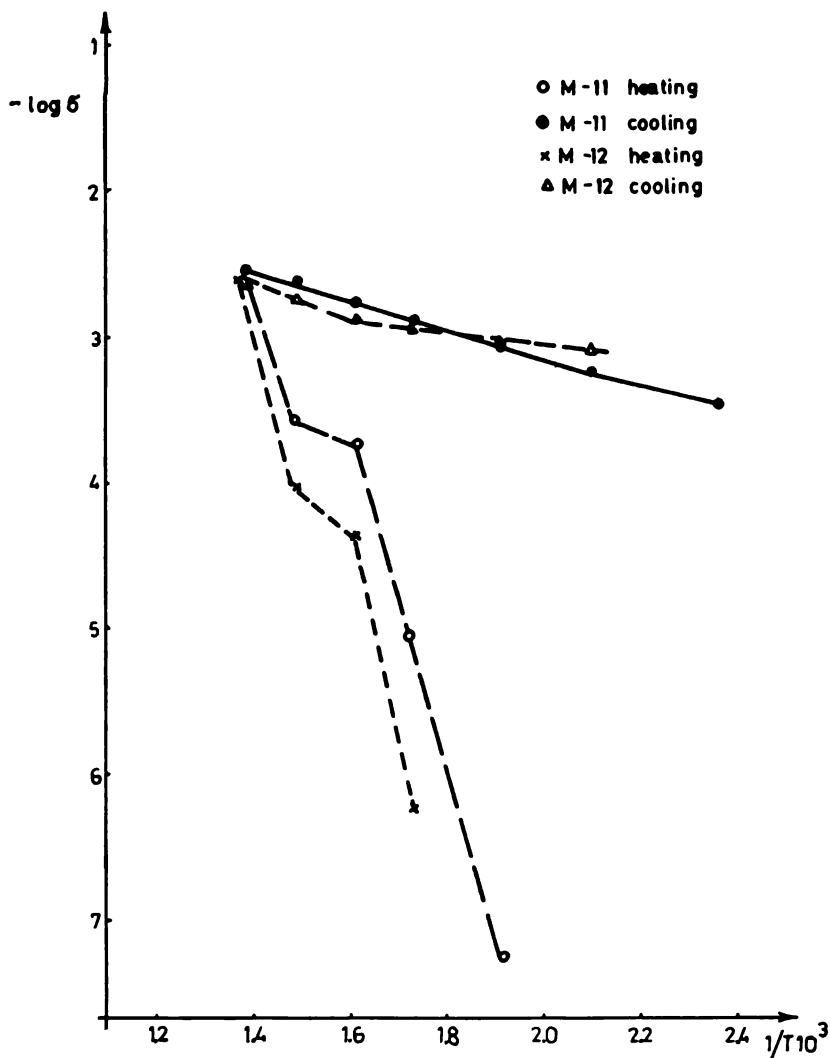


Fig. 5. Temperature dependence of the electric conductivity of different impregnated samples during heating and cooling in air.

at lower temperatures, while according to thermal analysis, these processes in air take place at temperatures between 350 and 400°C. In Fig. 6 the change of electric conductivity is given as a function of temperature in vacuum, obtained for samples M-9 and M-10.

The sample M-13 synthesized by co-precipitating hydroxides of zinc, copper and chromium, has a considerably lower electric conductivity, which is in agreement with the results of the previous investigations of binary mixtures (11) and ternary samples of catalysts of various composition (12).

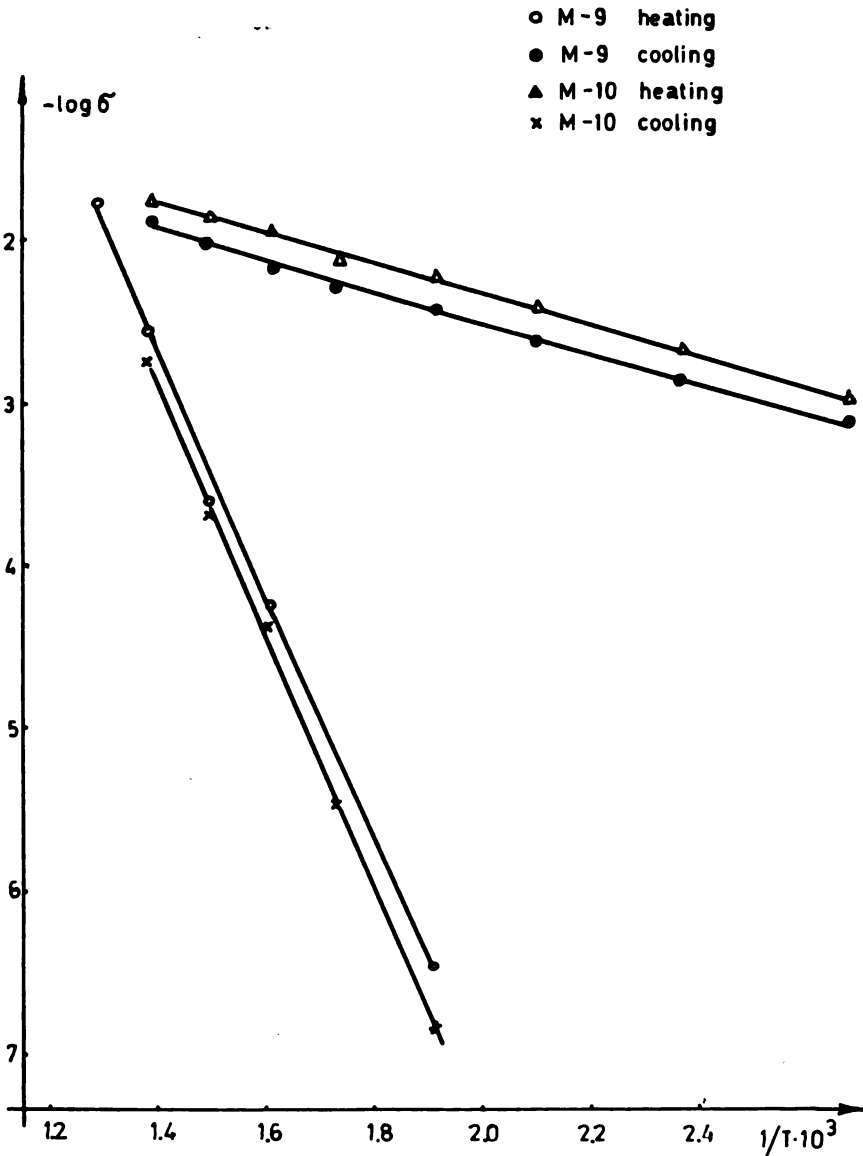


Fig. 6. Temperature dependence of the electric conductivity of impregnated samples in vacuum.

The electric conductivity-versus-temperature curves, obtained on heating and cooling the tablet in air, show reflections at a temperature of  $300^\circ\text{C}$  (Fig. 7).

The results obtained by a preliminary investigation of the electric conductivity of binary mixtures and three-component catalysts containing chromium required for zinc chromite formation, as well as the results reported

in the present paper, point out essential differences between precipitated and impregnated samples in electric conductivity change as a function of temperature. Besides a different course of conductivity, precipitated samples have considerably lower conductivity values. The sequence of adding com-

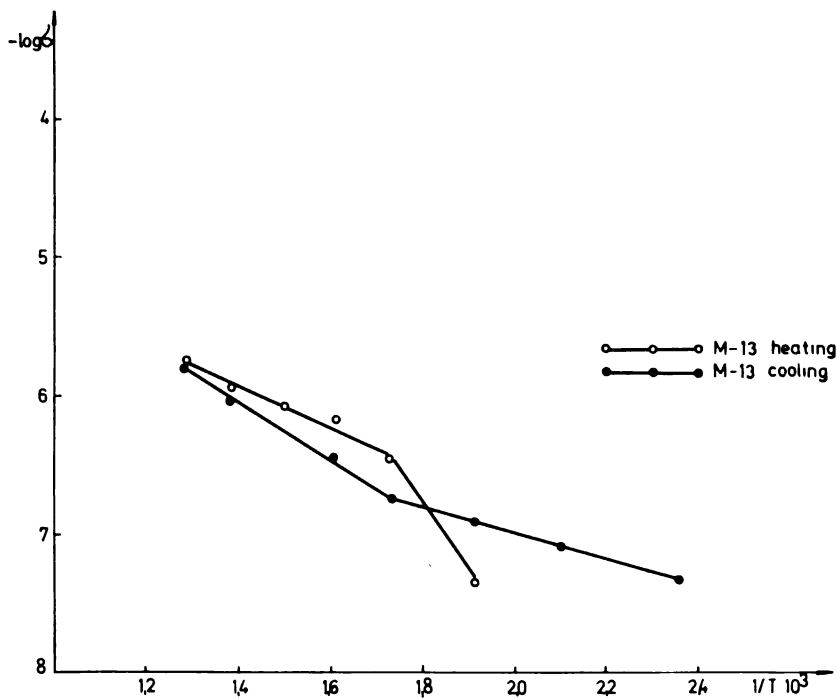


Fig. 7. Temperature dependence of the electric conductivity of a precipitated sample during heating and cooling in air.

ponents during catalysts synthesis does not have a considerable effect on electric conductivity as a function of temperature. In the case of impregnated catalysts, slight differences are observed only in samples obtained by mixing dry components and then making paste with water (by dry procedure), which is in accordance with the thermal behaviour of these samples.

Figure 8 shows curves for electric conductivity as a function of temperature for an impregnated sample of binary mixture with a zinc to chromium ratio corresponding to that in zinc chromite (S-1), a sample from a series of catalysts with a stoichiometric zinc-to-chromium ratio required for the formation of chromites (M-2) and a sample from a series of industrial catalysts (M-10). All the samples were synthesized by impregnation.

As is evident from the diagram in Fig. 8, electric conductivity changes with temperature in binary mixtures and impregnated catalysts with a stoichiometric zinc-to-chromium ratio required for chromite formation, show a characteristic reflection at a temperature of 450°C and from 200—

-250°C. The catalysts investigated have a slight retardation in the change rate at lower temperatures between 350 and 400°C, while the starting conductivity is lower than  $1.5 \times 10^{-7} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

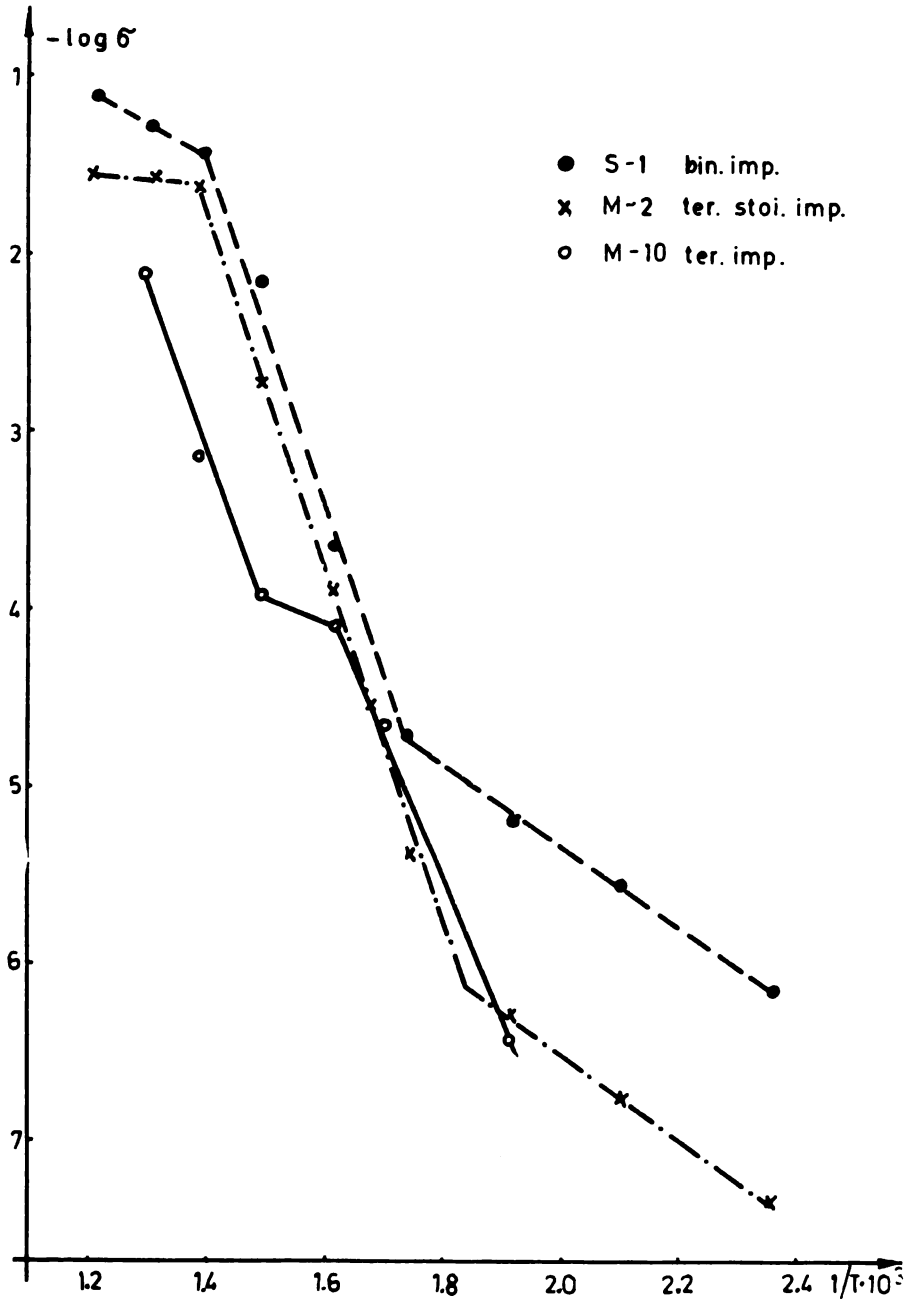


Fig. 8. Temperature dependence of the electric conductivity of binary, ternary stoichiometric and ternary industrial catalysts.

## CONCLUSION

On the basis of the results obtained by simultaneous application of the methods described above the following conclusions could be drawn:

The formation process in impregnated and precipitated catalysts varies over a temperature range up to about 450°C. The temperatures of spinel formation are close for both groups of samples, which indicates that catalysts deactivation would proceed under the same conditions of thermal treatment.

The sequence of component addition during impregnation has no considerable effect on processes during catalyst formation, while synthesis by simultaneous mixing of all the three components in dry form produces a sample of a lower homogeneity.

In the case of precipitated hydroxides, there is no difference in the sample obtained by simultaneous precipitation of all the three components except that it has a more uniform course of the characteristic processes.

Comparisons of three-component catalysts with different compositions have shown that chromic acid content primarily affects the amount of bound water, affecting thereby the dehydration temperature of hydroxy chromates produced in the first phase of catalyst formation.

## SUMMARY

As a continuation of the previous studies of two-component zinc-chromium and copper-chromium systems, as well as the three-component system with a given stoichiometric ratio of components, investigations have been undertaken of a nonstoichiometric three-component system which corresponds to industrial catalysts and has the following composition:  $\text{ZnO} \cdot 0.26 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.25 \text{CuO}$ .

For these investigations thermogravimetric method was used and differential thermal analysis and electric conductivity measurements were carried out under the same conditions as in the previous study.

The characteristics of catalysts synthesized by impregnation and co-precipitation, varying the sequence of adding components, were compared.

The results obtained point out the influence of each catalyst component on the formation and properties of this complex catalyst system.

## ИЗВОД

ИСПИТИВАЊЕ ТРИКОМПОНЕНТНОГ ЦИНК-БАКАР-ХРОМ  
КАТАЛИЗАТОРА ЗА СИНТЕЗУ МЕТАНОЛА. III.  
ИСПИТИВАЊЕ ТЕРМЕРНОГ СИСТЕМА СА ОДНОСИМА  
КОМПОНЕНАТА КОЈЕ ОДГОВАРАЈУ ИНДУСТРИЈСКИМ  
КАТАЛИЗАТОРИМА

ОД

ПАУЛЕ С. ПУТАНОВ, БОЈАНЕ Д. АЛЕКСИЋ и АНЕ ТЕРЛЕЦКИ-БАРИЧЕВИЋ

У наставку ранијих испитивања двокомпонентних цинк-хром и бакар-хром, као и трокомпонентних система одређених стехиометријских односа компонената извршена су испитивања нестехиометријских трокомпонентних система састава  $ZnO \cdot 0,26 Cr_2O_3 \cdot 0,25 CuO$ , а који одговара индустријским катализаторима.

При томе су коришћене термогравиметријске методе, диференцијална термијска анализа и мерење електричне проводљивости под истим експерименталним условима као у претходном раду.

Упоређене су карактеристике катализатора добијених импрегнацијом и копреципитацијом, уз измену реда додавања компонената при справљању катализатора.

Добијени резултати указују на одређене утицаје сваке поједине компоненте на стварање и особине ових комплексних катализаторских система.

Институт за хемију, технологију  
и металургију, Београд

Примљено, 20. јануара 1971.

## REFERENCES

1. *Chalyi V. G., Shor O. I., Rozhenko S. P.*, *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, **32**, 3 (1966)
2. *Chistozvonov B. D., Sobolevskii V. S., Kozlov L. I., Livshic V. D.*, "Naučne osnovy podbora i proizvodstva katalizatorov", Novosibirsk, 1964.
3. *Golosman E. Z., Yakerson V. Y., Alekseev A. M., Il'icheva L. M.*, *Izvestija AN SSSR, Serija him. nauk*, No. 4, 837 (1969).
4. *Golosman E. Z., Yakerson V. Y., Il'icheva L. M.*, *ibid.* No. 5, 844 (1969)
5. Germ. pat.; 1.229.160 (Cl B01j), Dec. 8, 1966
6. *Jakerson V. J., Golosman E. Z., Shutov M.*, *ibid.* No. 5, 1065 (1969)
7. Јар. pat., 130, 16.01.1963
8. Јар. pat., 12.385, 29.08. 1962
9. *Natta G., Emmett P. H.*, *Catalysis*, Vol. III, Reinhold Publ. Corp. New York, 1955
10. *Ogino J., Uchida A.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 358 (1960).
11. *Putanov P. S., Aleksić B. D., Terlecki-Baričević A.*, *Bull. Soc. chim. Beograd* **36**, 253 (1971).
12. *Putanov P. S., Terlecki-Baričević A., Aleksić B. D.*, *Bull. Soc. chim. Beograd* **36**, 265 (1971)





ELECTRIC CONDUCTIVITY OF UNREDUCED CATALYSTS  
FOR AMMONIA SYNTHESIS AS A FUNCTION OF  
THE CATALYST PREPARATION METHOD AND  
THE NATURE OF THE ADDED PROMOTORS

by

BOJANA D. ALEKSIĆ and ANA TERLECKI-BARIČEVIĆ

The effects of promoters in ammonia synthesis catalysts are manifold, but, so far, they have not been sufficiently clarified. Investigation of these effects is interesting from the standpoint of fundamental explanation of the properties of solid multicomponent systems as well as from the point of view of the practical possibility of regulating structural, thermal and catalytic properties of the systems which are to act as catalysts. Since the active form of a catalyst for ammonia synthesis is obtained by reducing the previously formed mixed system of iron oxides and promoters (oxides of potassium, calcium, magnesium, silicon, etc.), the properties of the reduced catalyst considerably depend on the mode of catalyst synthesis and on the chemical nature and distribution of the oxide compounds of the promoters, which remain unreduced during the final treatment of the catalyst.

The systematic investigations of the effect of promoters on different properties of ammonia synthesis catalysts involved measurements of the electric conductivity of synthesized catalysts, whose promoter content corresponds to available industrial types of catalysts.

Few data (5,6) have been published on the conductivity of these systems and they mainly refer to pure oxides, i.e. to magnetite or  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

In order to investigate the effect of the mode of synthesis of the oxide form of catalysts on electric conductivity, catalysts were synthesized by thermal treatment of hydrated iron oxides obtained by precipitation from corresponding nitrates and addition of promoters, and by melting natural magnetite to which promoters were previously added in different ways. The number of promoters, the mode of addition and the chemical nature of the starting compound by which some of the promoters were added, varied.

#### EXPERIMENTAL

##### a) *Synthesis of catalysts*

In all samples synthesized by precipitation, a bulk of hydrated iron and aluminium oxides was formed by precipitation with 10% ammonium hydroxide from a 10% solution of iron nitrate and aluminium nitrate at room temperature, at pH 9. The ferroalumogel

precipitate was filtered, washed until reaction on nitrates stopped, then formed by extrusion and dried in air for four hours at 140°C. After addition of promotors, all samples were annealed for four hours at 400°C.

Samples with two, three, four and five promotors were synthesized. The amounts of potassium, calcium, magnesium, aluminium, silicon and samarium oxides as promotors varied from 1 to 3% of each promotor. They were added in the following way: — potassium oxide — by soaking dried and extruded ferroalumogel in an alcoholic solution of potassium hydroxide, removing alcohol in vacuum, or by precipitation with ammonium hydroxide from potassium nitrate together with ferroalumogel;

— calcium oxide — by mixing lime milk with a moist paste of filtered ferroalumogel, by precipitation from the nitrate together with iron and aluminium, or by soaking dry ferroalumogel with a calcium acetate solution;

— magnesium oxide — as MgO powder, p.a., by mixing with precipitated ferroalumogel or by precipitation from nitrate together with iron and aluminium;

— silica — as SiO<sub>2</sub> powder, p.a., granulation less than 70 mesh, by addition with mixing during ferroalumogel precipitation, or in the form of an organic compound of tetraethoxysilane by pouring it out drop by drop into the solution during precipitation of iron and aluminium hydroxides;

— samarium oxide — by mixing Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (purum), during the precipitation of iron and aluminium hydroxides.

The number of added promotors in the samples synthesized and the mode of their addition are given in Table 1.

TABLE 1

*Mode of promotor addition to the catalyst\**

sample \ promotor	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F-I-a	by soaking with KOH	—	—	—	—
F-I-b	„	mixing with lime milk	—	—	—
F-I-d	„	„	—	SiO <sub>2</sub> powder	—
F-II-b	soaking with KOH	—	from nitrates	—	—
F-V-C	form nitrates	from nitrates	—	tetra ethoxysilane	—
F-VI-a	soaking with KOH	mixing with lime milk	—	„	—
F-VII-a	„	soaking with acetate	from nitrates	„	—
F-VIII-a	„	—	—	—	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder
F-VIII-b	„	—	—	SiO <sub>2</sub> powder	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder

\* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added to all samples by precipitation from nitrate together with iron. The sample F-VIII-a does not contain aluminium oxide.

For catalytic synthesis by melting magnetite, the basis was natural magnetite from the deposits of "RUDNA GLAVA", purified by wet magnetic separation. To both synthesized samples, potassium calcium, magnesium and aluminium oxides were added. Silicon dioxide was not added, since it was contained in natural magnetite. To one sample, denoted by MB-1, promoters were added in the following way: by precipitation on the suspension of powdered magnesium oxide and magnetite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), by mixing with the paste ( $\text{CaO}$ ), and by soaking, ( $\text{KOH}$ ). To the sample denoted by MB-2 all promoters were added in the form of dry oxide powders, *p.a.* purity, by homogenization on a rotation mixer for 12 hours. In both cases magnetite with promoters was melted at  $1600^\circ\text{C}$  under conditions which, in the available furnace, would mostly prevent a shift of the stoichiometric ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0.5$  on which, *inter alia*, the catalytic properties of the catalyst depend<sup>(1)</sup>.

#### b) Electric conductivity measurement

The electric conductivity was measured in a "sandwich" type cell with platinum electrodes. Resistance measurements up to  $10^6$  Ohm were performed in direct current of  $4\text{ V}$ , by the compensation method. Higher resistances of the catalyst tablets were registered with a megaohmmeter, type Bruel and Kaer (Denmark).

The conductivity changes of the synthesized samples were observed in vacuum, in nitrogen and in air, over the temperature range  $100$  to  $450^\circ\text{C}$ . The measurement cycle in different atmospheres was identical for all the samples synthesized and consisted in heating the tablets in vacuum up to  $450^\circ\text{C}$ , then keeping them at this temperature until constant resistance was reached and cooling them with permanent evacuation. This cycle was repeated twice, the resistance being registered at every  $50^\circ\text{C}$ . Then a stream of nitrogen over the tablet cooled to room temperature was allowed to pass and the resistances during heating and cooling recorded. The tablet was then evacuated for 30 minutes and the conductivity measured during heating and cooling in air. In all cases the tablet was kept for about 30 minutes at  $450^\circ\text{C}$ , for resistance stabilization.

## RESULTS AND DISCUSSION

The results of electric conductivity measurements are grouped according to the mode of catalytic synthesis. Because of the more uniform temperature change, the conductivities in all cases were observed during cooling. A good reproducibility was obtained as in the previous measurements, each curve presenting the results from one measuring cycle.

### I. Catalysts synthesized by melting magnetite.

#### a) Effect of the mode of adding promoters.

The dependences of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  obtained for natural magnetite (after melting), for two synthesized catalysts on magnetite basis to which promoters were added by different methods (MB-1 and MB-2) and for one commercial sample of industrial catalyst (D), are shown in Figs. 1, 2, 3 and 4.

The electric conductivity of all the samples tested does not change uniformly with changing temperature. Two regions with different activation energies were observed. The calculated activation energies for intervals of linear dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  in vacuum, nitrogen and air, are shown in Table 2.

The more similar behaviour of conductivity change and the mutually closer values of calculated activation energies in the lower and higher temperature interval for the samples MB-2 and D can be ascribed to the effect of the similar procedure of promotor addition during catalyst synthesis. This effect is also manifested in the higher activation energies in comparison with the sample MB-1 to which promoters were added in another way.

In explaining the effect of the mode of promotor addition on electric conductivity, one should bear in mind the specific structure of the catalysts for ammonia synthesis obtained by melting magnetite with promoters. Besides the appearance of structural defects in the mass during melting, around the magnetite grains different mixed oxides are formed by the interaction of the promoters or by their reaction with iron oxides. These compounds are partly dissolved in glass phase formed by silica and, partly, because

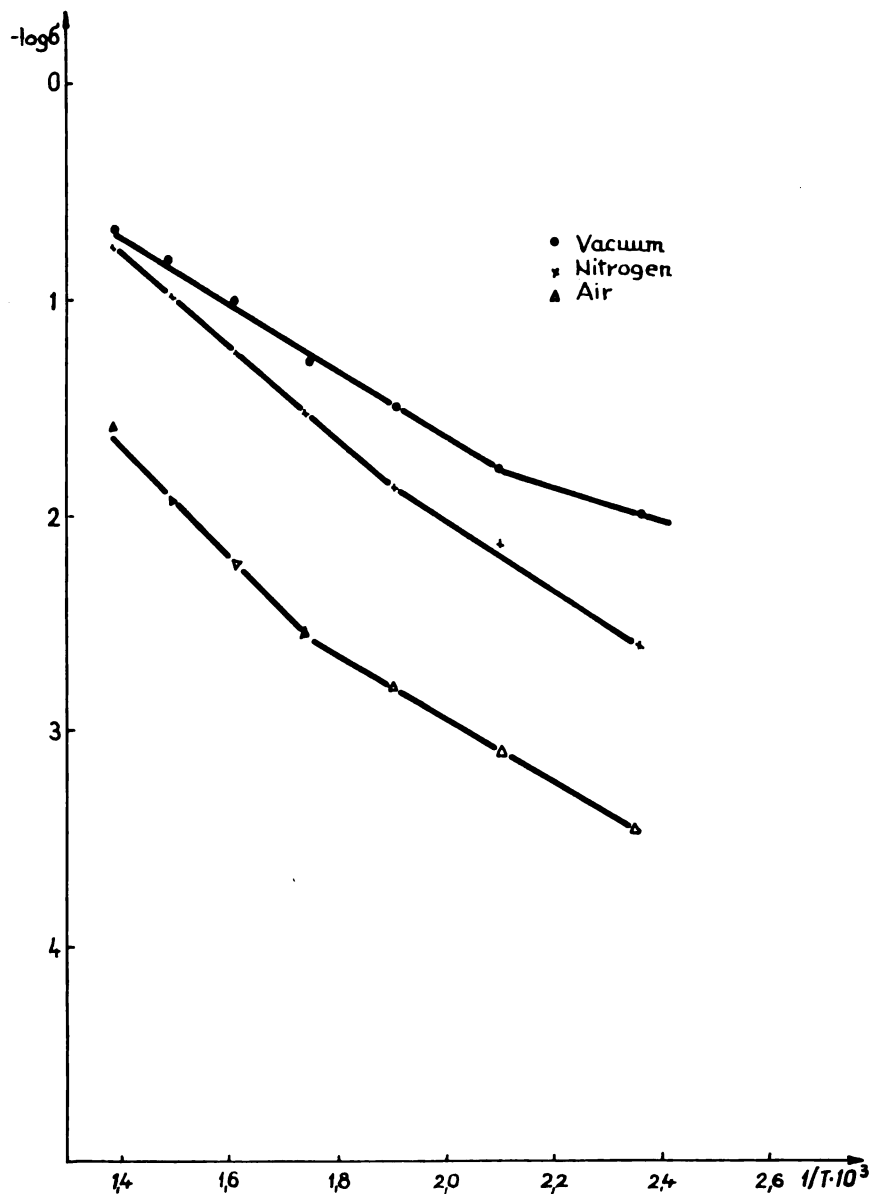
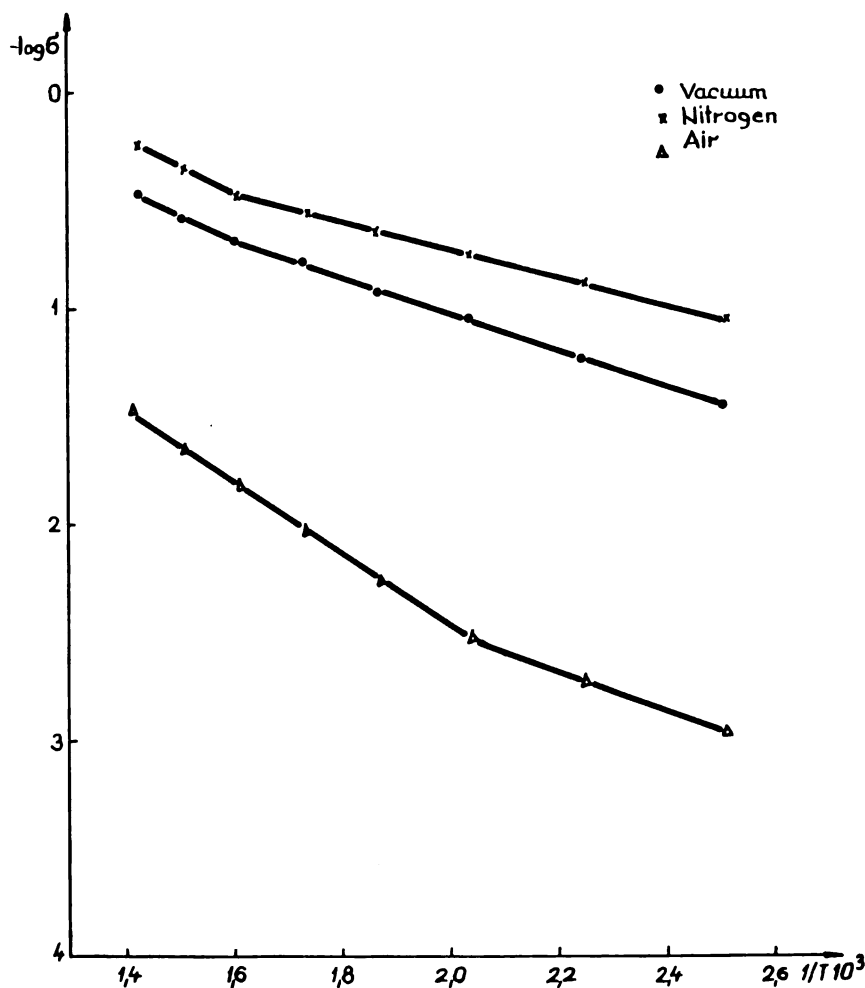


Fig. 1. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for natural magnetite (melted)

TABLE 2

*Activation energies of the electric conductivity of samples obtained by melting magnetite*

Sample	E, eV		
	vacuum	nitrogen	air
MB-1	0.32 (100–350°C)	0.25 (100–350°C)	0.38 (100–200°C)
	0.42 (350–450°C)	0.52 (350–450°C)	0.68 (200–450°C)
MB-2	0.29 (150–250°C)	0.48 (150–300°C)	0.67 (150–280°C)
	0.80 (250–450°C)	1.22 (300–450°C)	1.44 (280–450°C)
D	0.42 (215–300°C)	0.57 (215–350°C)	0.41 (125–260°C)
	1.10 (300–425°C)	1.24 (350–425°C)	1.54 (260–425°C)
Melted magnetite	0.60 (200–450°C)	0.95 (250–450°C)	0.61 (150–300°C)
			0.85 (300–450°C)

Fig. 2. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for the MB-1 catalyst

of the similarity of structure, can be incorporated in the structure of magnetite spinel<sup>(4)</sup>. In addition, cations from promotor oxides, whose ionic radii are smaller than the magnetite lattice parameter, can be incorporated into the spinel lattice. All these phenomena inevitably affect the nature of the catalyst electric conductivity.

Our experimental conditions of measurement by direct current or by low frequency current make it possible to determine from the results obtained the shares of the magnetite intrinsic conductivity and transfer of electricity over the surface in the total conductivity. For clear mutual separation of these two types of conductivity, it is necessary to carry out measurements over a wider range of frequencies.

The obtained differences in the activation energies, ( $E$ ), shown in Table 2, undoubtedly indicate that, in the lower temperature intervals a conducti-

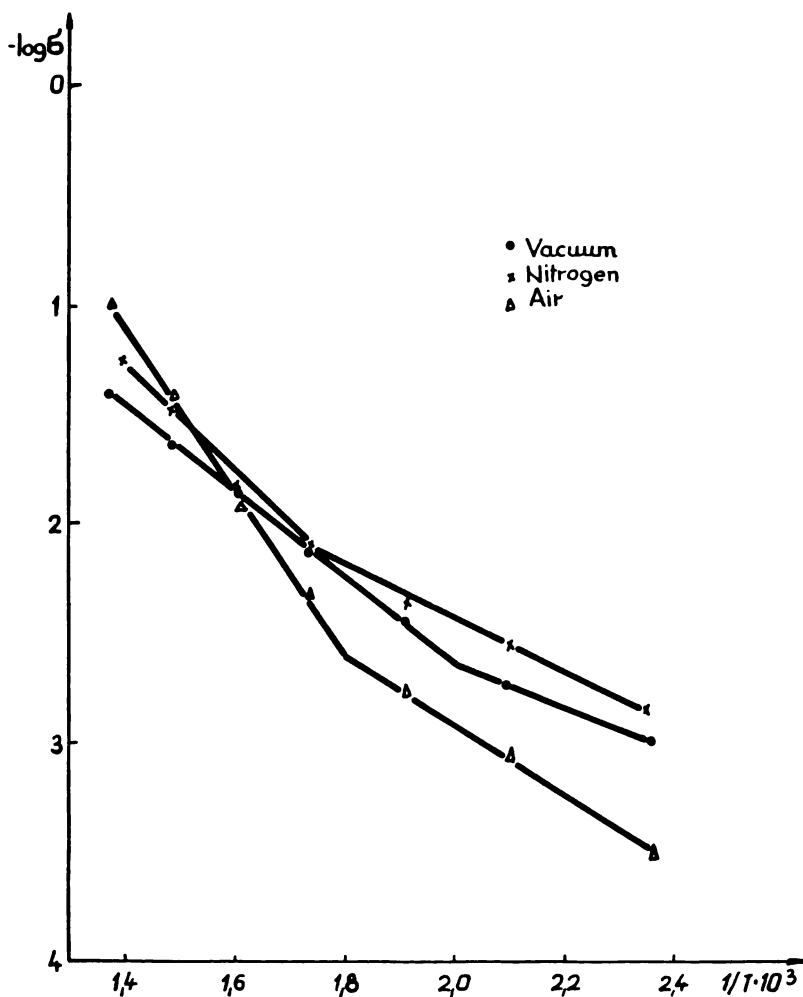


Fig. 3. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for the MB-2 catalyst

vity predominates which, according to E, corresponds to the surface conductivity, i.e. to the conductivity of the additives. At higher temperatures activation of defects in the magnetite mass takes place with a larger expenditure of energy and, at the same time, diffusion of these defects over the surface of the catalyst<sup>(6)</sup>.

The observed differences in the specific conductivity of the samples tested may partly be ascribed to the different ratio of bi- and trivalent iron in molten catalysts.

The specificity of magnetite as a semiconductor consists in its inversion spinel structure which can be expressed by the following formula:



$\text{t}$  — Symbol for normal tetrahedral cation site

$\text{o}$  — Symbol for normal octahedral cation site

Exchange of electrons between ferro- and ferri-ions in octahedral coordination is ascribed to the exceptionally low resistance of this oxide,

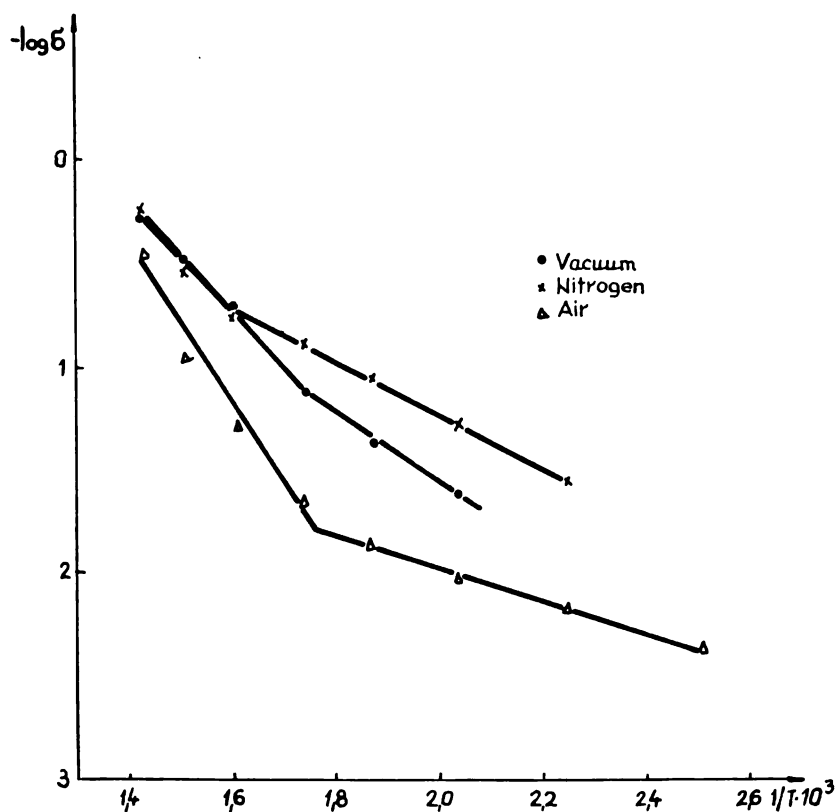


Fig. 4. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for a commercial sample of industrial catalyst (T)



even in the absence of defects<sup>(7)</sup>. The shift of the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio during magnetite melting changes the equilibrium of the valency state, disturbing thereby the electron transitions as well.

A chemical analysis<sup>(1)</sup> has shown that the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ratio in the MB-1 and D samples is 0.66 and 0.50, respectively; their specific conductivities in nitrogen and in vacuum are of the same order of magnitude. In the MB-2 sample and in molten natural magnetite without promoters, the ratio of bi- and tri- valent iron is shifted towards much higher values (1.02 and 0.94, respectively), which results in a certain decrease of specific conductivity.

### b) Effect of melting.

Within the framework of investigations of the changes which occur during melting in magnetite, as the catalyst basis, the electric conductivity of natural magnetite was measured before and after melting.

Changes in specific conductivity with temperature for a nonmolten and molten sample of natural magnetite are shown in Figure 5. After outgassing the sample surface and stabilizing its electric conductivity in vacuum, the resistances were measured during heating and cooling in air, the cycle in air being repeated.

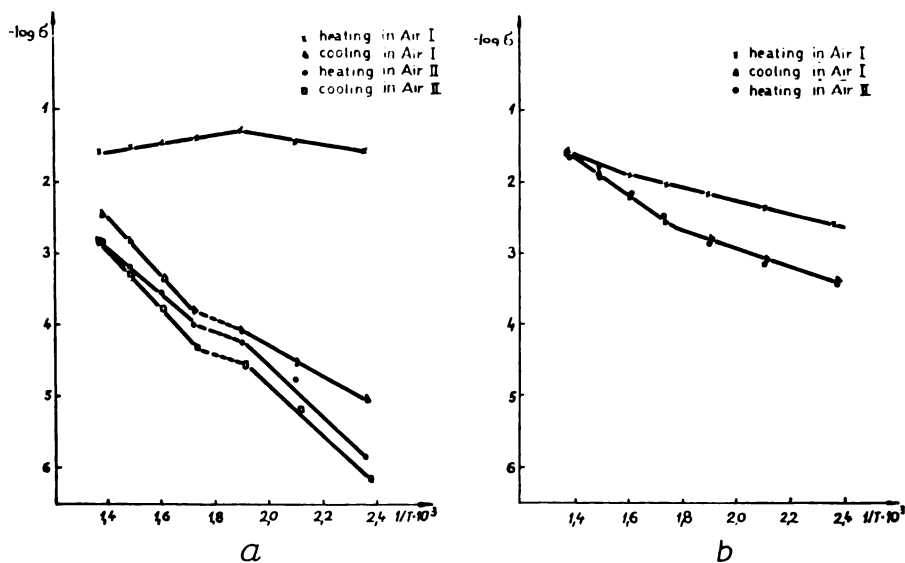


Fig. 5. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  on heating and cooling in air for magnetite before and after melting

Nonmolten natural magnetite shows the characteristic behaviour of the conductivity during heating. The conductivity decrease at temperatures above  $250^{\circ}\text{C}$ , which is not observed in molten magnetite, may be ascribed to surface oxidation of the magnetite grains, which, in air, takes place near this temperature. Comparison of the first and the second cycle of heating in air shows that, as distinct from molten magnetite, the conductivity in natural magnetite was not stabilized during the first cycle of heating.

## II. Catalysts synthesized by precipitation.

Calculated values for activation energies of electric conductivity for precipitated catalysts, in different atmospheres, are presented in Table 3.

TABLE 3

*Activation energies of the electric conductivity of catalysts synthesized by precipitation*

Catalyst	E, eV		
	vacuum	nitrogen	air
F-I-a	0.61 (125–260°C)	1.10 (170–215°C)	1.26 (170–260°C) 1.56*
	1.72 (260–425°C)	1.52 (215–425°C) 1.28*	2.58 (260–425°C) 2.58*
F-I-b	1.29 (150–350°C)	1.37 (150–350°C)	1.95 (150–450°C)
	1.72 (350–450°C)	0.93 (350–450°C)	
F-I-d	1.24 (150–450°C)	1.66 (150–450°C)	1.21 (150–450°C)
F-II-b	1.15 (150–250°C)	1.39 (150–250°C)	1.28 (150–300°C)
	1.25*	1.59*	1.28*
	1.48 (300–400°C)	1.64 (300–450°C)	1.70 (350–450°C)
	1.82*	1.64*	1.27*
F-V-c	1.95 (215–260°C)	1.36 (260–425°C)	2.10 (215–300°C)
	2.70 (350–425°C)		1.60 (300–425°C)
F-VI-a	1.24 (150–250°C)	1.02 (100–300°C)	1.50 (150–300°C)
	1.76 (250–400°C)		2.05 (300–450°C)
F-VII-a	0.95 (125–260°C)	0.79 (125–400°C)	1.04 (170–215°C)
	2.12 (200–425°C)		1.90 (215–425°C)
F-VIII-a	0.99 (150–300°C)	1.42 (150–400°C)	1.69 (150–250°C)
	3.00 (300–450°C)		1.22 (250–450°C)
F-VIII-b	1.34 (125–350°C)	0.57 (170–425°C)	0.95 (125–300°C)
	2.10 (350–425°C)		1.79 (300–425°C)

\* In order to estimate the error made by graphical determination of activation energies, the least-square method was applied in the case of some samples with larger straggling of experimentally determined electric conductivities. The calculated values of activation energies are marked in Table 3 with asterisks. In some temperature intervals the differences in activation energies are somewhat larger, which is caused by the discrepancy in the values of measured resistivities. In other samples the agreement was as satisfactory as in the case of molten catalysts in which two methods for activation energies determination were used, too.

The method of catalyst synthesis by precipitation makes it possible to observe the effect of the number of promoters, the mode of promoter addition and the nature of the starting compound from which the promoter was taken, on the electric conductivity of the catalyst.

a) *Catalysts with various number of promoters.*

Figure 6 presents diagrams for the dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$ , obtained in vacuum, nitrogen and air for catalysts in which two (F-I-a), three (F-I-b) and four (F-I-d) promoters are present.

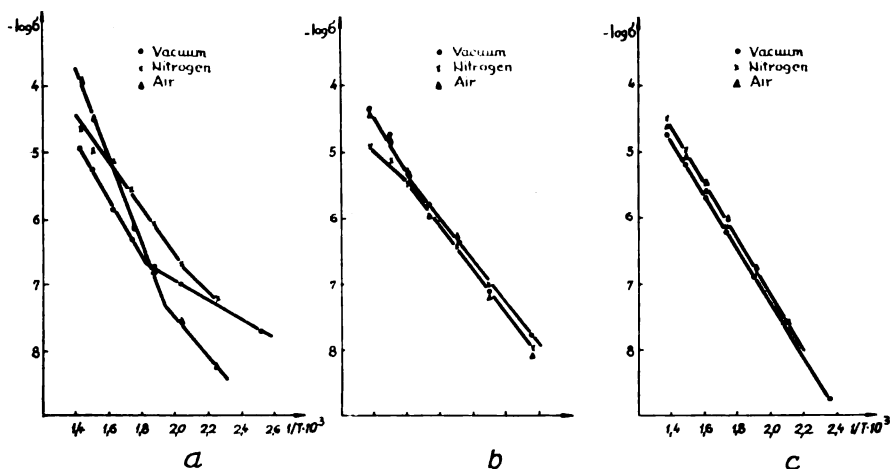


Fig. 6. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for samples with a different number of promoters  
a) F-I-a b) F-I-b c) F-I-d

An analysis of the diagrams has not shown any specific dependence of electric conductivity changes on the increasing number of added promoters, although there are differences in the activation energy, i.e. in the slope of electric conductivity curves as a function of temperature in various gaseous atmospheres. Increased number of promoters yields a more uniform change in conductivity with temperature, and smaller differences in activation energies and specific conductivities in different atmospheres. This points out the role of promoters in the structural stabilization of the catalyst.

b) *Catalysts with promoters added by different procedures.*

A comparison of the samples to which the same promoters were added in different ways i.e., by mixing the oxides and soaking (F-I-d, Fig. 6c), or by co-precipitation of all promoters from corresponding nitrates (F-I-c), has shown that the effect of atmosphere on electric conductivity changes is less pronounced in catalysts to which promoters are added by mixing and soaking than in catalysts with co-precipitated promoters in which the conductivity is considerably different in different atmospheres (Fig. 7). In this sample, a considerable decrease in conductivity in air and in vacuum is observed over the entire temperature range investigated,

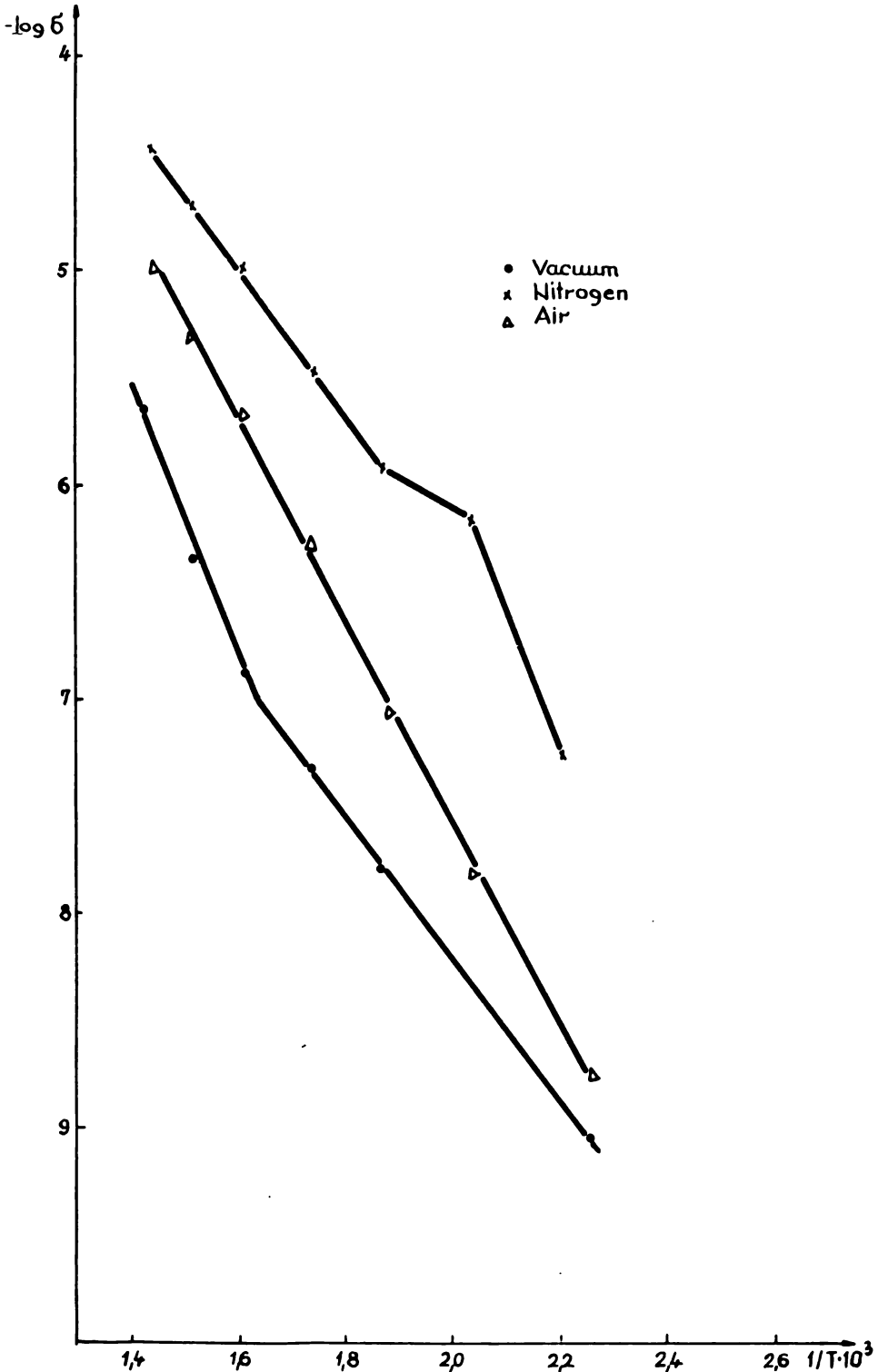


Fig. 7. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for a catalyst with co-precipitated promoters

Besides this, the activation energies in air in catalysts with promoters added by precipitation are also higher in some temperature intervals (Table 3), which results from the effect of the atmosphere and the mode of promoter binding in the catalyst. As distinct from the samples obtained by magnetite melting the precipitated samples are more or less hydrated oxides of trivalent iron with small contents of  $\text{Fe}^{+2}$  cations (0.2–0.4%). Co-precipitation of iron hydroxides with promoter hydroxides yields stronger mutual bonds in mixed gels, which are converted by thermal treatment into mixed oxides. This phenomenon is more pronounced in the case of potassium, calcium and magnesium.

c) *Catalysts with promoters added in different chemical forms.*

The effect of the compound from which the promoter was added to the catalyst was observed in the case of silicon addition. To the sample F-I-d, silicon was added as  $\text{SiO}_2$  powder, while to F-VI-a, it was added as organic compound. The obtained dependences of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for these two samples are shown in Fig. 8.

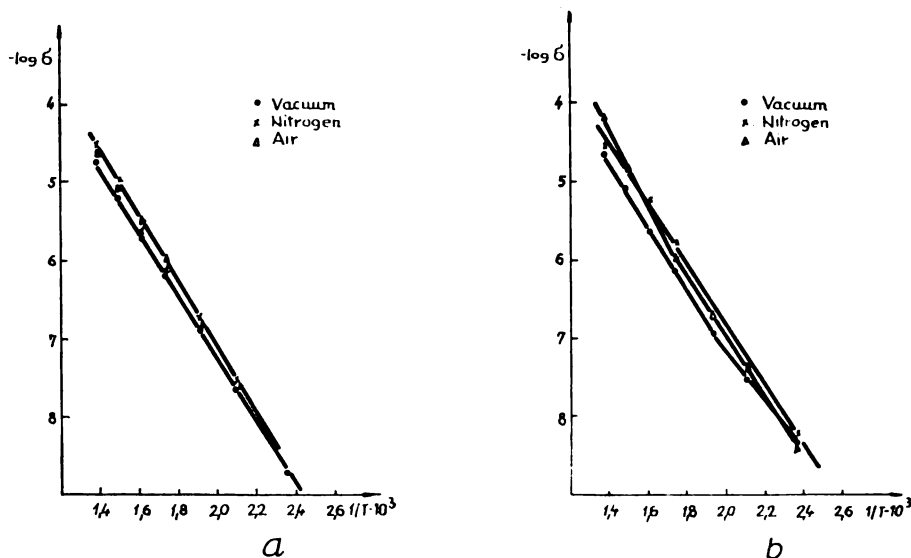


Fig. 8. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for samples with promoters added from different starting compounds. a) F-I-d b) F-VI-a

The specific conductivity of both samples lies within the same range of conductivity and the conductivity changes are very similar. Only the effect of the atmosphere is slightly less pronounced in catalysts with promoters added as silicon dioxide.

Within the framework of investigations of a series of possible effects of promoters on catalyst properties, a comparison was also made of the effect of the chemical nature of cations close to one another either according to the place in the periodic system of elements or according to the properties of their oxides. For this purpose, a part of the calcium or the whole amount of it was replaced by magnesium.

Diagrams for the dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for samples in which a part of the calcium (F-VII-a) or the whole amount of it (F-II-b) was replaced by magnesium, are shown in Fig. 9.

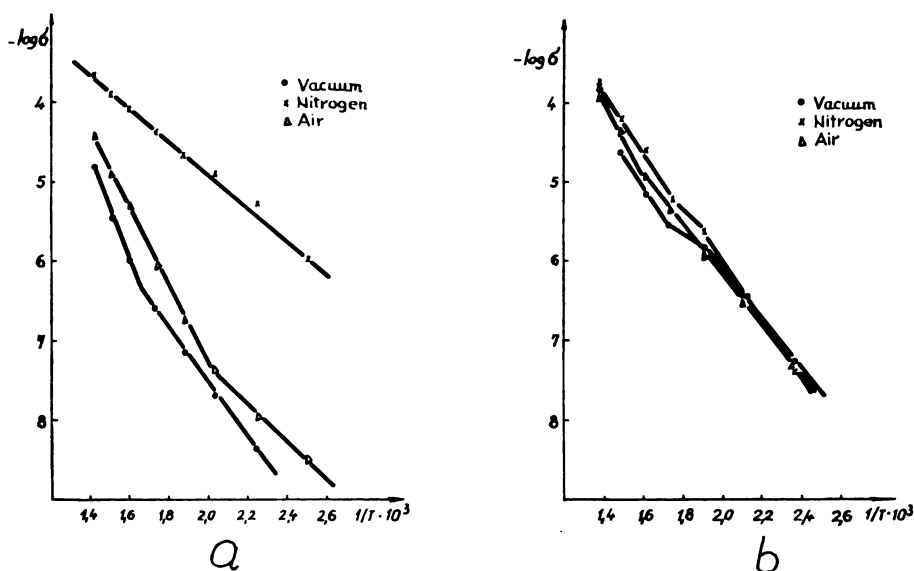


Fig. 9. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for samples with contents of calcium and magnesium.  
a) F-VII-a b) F-II-b

In the sample in which one half of the calcium was replaced by magnesium (F-VII-a), a considerable decrease was observed in conductivity in air as compared to that in nitrogen atmosphere. In comparison with the sample containing only calcium (F-I-d, Fig. 8), the specific conductivity of this sample in nitrogen is considerably higher, whereas the activation energy is lower.

In samples containing three promoters (F-I-b), replacement of the whole amount of calcium by magnesium (F-II-b) also brought about certain increase in conductivity in nitrogen.

The positive effect of the presence of magnesium oxide, besides calcium oxides, on the increase of electric conductivity may also be related to the increase of activity of catalysts in which one half of the calcium is replaced by magnesium, in the reaction of ammonia synthesis<sup>(2)</sup>.

Addition of samarium oxide instead of aluminium oxide (F-VIII-a) or instead of alkaline earth oxides (F-VIII-b), caused a sharp increase in conductivity in the temperature interval 350–450 C (Fig. 10).

In the sample F-VIII-b, containing silica, the increase in conductivity is smaller; however, in this sample the conductivity in air is considerably lower than that in nitrogen, analogous to the sample in which calcium and magnesium oxides are simultaneously present (F-VII-a).

In general, at temperatures above  $400^{\circ}\text{C}$ , the conductivities of the samples in which samarium is present are by one order of magnitude higher than those of other investigated samples, while in nitrogen atmosphere, this increase is even more pronounced.

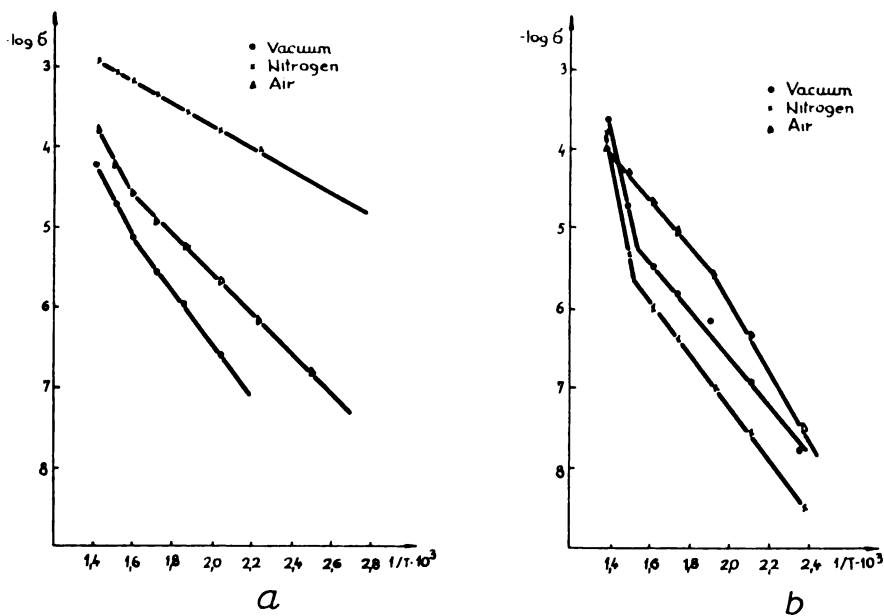


Fig. 10. Dependence of  $\lg \sigma$  on  $1/T$  for samples with samarium oxide as promotor. a) F-VIII-a b) F-VIII-b

### CONCLUSION

After an analysis of the results of electric conductivity measurements in the samples obtained by melting magnetite and precipitating hydroxides, the following may be concluded:

— Catalysts based on magnetite in oxidized form have considerably higher specific conductivities than those obtained by precipitation. The range of electric conductivity changes in the tested temperature interval from  $100$  to  $450^{\circ}\text{C}$  is, however, larger than in precipitated samples and varies from  $10^{-8}$  to  $10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , whereas the conductivity changes in melted samples lie in an interval of two orders of magnitude.

— Activation energies are lower in melted catalysts in the entire investigated temperature interval, in comparison with those in precipitated ones.

— Although the pure components which enter in the synthesized catalysts are, by their nature,  $n$ -type semiconductors, investigations of electric conductivity carried out in vacuum, nitrogen and air have not revealed any clearly manifested type of semiconductivity of precipitated samples. In the case of magnetite, a decrease in conductivity in air implies that  $n$ -type conductivity predominates. For a precise determination of the type of con-

ductivity it would be necessary to perform conductivity measurements in an atmosphere of donor gas, which is, in the case of precipitated oxides of iron and magnetite, associated with the reduction of the catalyst, this being followed by the removal of a large amount of water, which leads to interferences in resistance measurements.

— The nature of the promoters investigated affects the electric conductivity of catalysts, which is particularly pronounced in the case of magnesium and samarium.

— The mode of promotor addition affected the shift of the temperature range in which the intrinsic conductivity of the oxidized catalyst was manifested.

### SUMMARY

The effect of the mode of synthesis of the oxide form of ammonia synthesis catalysts on electric conductivity was investigated on two groups of catalysts obtained from precipitated iron hydroxides with addition of promoters and from natural magnetite by melting with promoters.

Within the framework of investigations of the effect of each promotor on catalyst properties, changes in the specific conductivity and activation energy of conductivity were observed in relation to the nature of the promotor and the mode of promotor addition to the catalyst. The number of promoters in the catalyst and the starting compound from which the promotor is added, varied.

Electric conductivity changes of the samples synthesized were observed over the temperature range 100 to 450°C in vacuum, nitrogen and air.

Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy  
Department for Catalysis  
Belgrade

Received March 29, 1972

### ИЗВОД

ПРОМЕНЕ ЕЛЕКТРИЧНЕ ПРОВОДЉИВОСТИ НЕРЕДУКОВАНИХ КАТАЛИЗАТОРА ЗА СИНТЕЗУ АМОНИЈАКА У ЗАВИСНОСТИ ОД НАЧИНА СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРА И ПРИРОДЕ ПРИСУТНИХ ПРОМОТОРА

од

БОЈАНЕ Д. АЛЕКСИЋ и АНЕ ТЕРЛЕЦКИ-БАРИЧЕВИЋ

Утицај начина синтезе оксидног облика катализатора за синтезу амонијака на електричну проводљивост испитиван је на два група катализатора добивеним из таложених хидроксида гвожђа уз додатак промотора и из природног магнетита топљењем са промоторима.

У склопу испитивања утицаја појединих промотора на својства катализатора посматране су промене специфичне проводљивости и енергије активације провођења у зависности од природе промотора као и



од начина уношења промотора у катализатор. При томе су варирани број промотора у катализатору и природа полазног једињења из кога је уведен промотор.

Промене електричне проводљивости синтетизованих узорака праћене су у температурном интервалу од 100 до 450°C у вакууму, азоту и ваздуху.

Институт за хемију, технологију и металургију,  
Одељење за катализу  
Београд

Примљено 29. марта 1972.

#### LITERATURE

1. Алексић Б. Д., Милосављевић Ђ. И., „Нека својства катализатора за синтезу амонијака добивеног топљењем природног магнетита“. Зборник радова са I Југословенског конгреса хемијског инжењерства, Београд, 1971.
2. Beneš J., Šusta J., Chem. Prum., **10/35**, 9, 453 (1960).
3. Bielański A., Deren J., Chem. Stosow., **2A**, 143 (1966).
4. Hosemann R., Chemie-Ind. Technik, **42**, 21, 1325 (1970).
5. Piesche L., Witzmann H., Chemische Technik, **20**, 5, 285 (1968).
6. Spicyn V. I., Erofeev B. V., Mikhailenko I. V., Izvestiya A. N. SSSR, Ser. him. **10**, 2117 (1969).
7. Suchet J. P., in "Chemical Physics of Semiconductors", V. Nostrand, London, 1965, p. 182.

## HETEROCYCLIC STEROIDS WITH FURAN RING FUSED TO RING A OF STEROID NUCLEUS

by

MILUTIN STEFANOVIĆ, LJUBOMIR KRSTIĆ  
and SLOBODAN MLADENOVIĆ

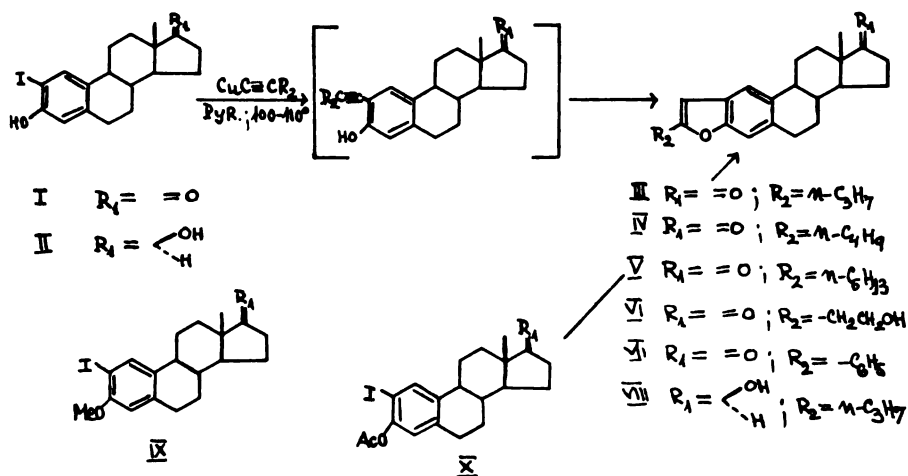
For many years interest in the chemistry of heterocyclic steroids has been directed only to the heterocyclic steroids containing a hetero-ring connected to or fused to the ring D of steroid nucleus, mainly because such compounds can be correlated with the structure of some important natural products (1). However, in the last few years heterocyclic steroids having a hetero-ring fused to the ring A of steroid nucleus have also been studied extensively. New synthetic routes for providing the heterocyclic steroids of this type were found, prompting still more investigations of this class of steroids (2). As our contribution, we wish to present a simple 2-step method for the synthesis of the title steroids (3).

The title steroids have already been described in the literature (4,5). The first method (4) involves 1,4-addition of the Corey reagent onto the dimethylaminomethyl derivative of estrone or estradiol, while by the second furo-steroids are obtained through the reaction of difluorocarbene with 2-methoxymethylene-3-keto steroids (5). The common feature of both reported methods is that they can hardly be used as a straightforward route for the preparation of these steroids.

As starting materials for our synthesis of the title steroids we used 2-iodo derivatives of estrone or estradiol (I, II). These compounds can easily be ensured by iodination of estrone or estradiol in AcOH and in the presence of mercuric salts as catalysts (6). In the next step these 2-iodo derivatives are reacted in boiling pyridine with different cuprous acetylides (7) affording, *via* hypothetic 2-alkynyl-estrone or estradiols\*, the new furan steroids:

---

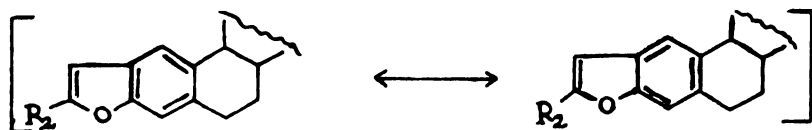
\* In fact, these obvious intermediates in this substitution reaction (8) could not be isolated because spontaneous cyclization took place affording furans III–VIII.



The new furans III-VIII, after chromatographic purification on a silica gel column (see Experimental), were obtained as white crystalline compounds in ca. 70% yields (based on the starting estrone and estradiol). Their structures were easily confirmed taking into account both spectral and chemical evidence. Thus, for example, the compound III has the following spectral characteristics: IR spectrum (KBr): 1744 (carbonyl), 1212, 1144 (C-O), and  $885\text{ cm}^{-1}$  (1, 2, 4, 5-tetrasubstituted benzene); NMR spectrum ( $\text{CCl}_4 + \text{TMS}$ ): singlet at  $6.22\delta$  (4'H), singlets at 7.00 and  $7.26\delta$  (aromatic protons of benzene ring); Mass spectrum: maxima at 336 (molecular ion  $M^+$ ) and 307 mass units ( $M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ).

The chemistry of the furans III-VIII was not studied in detail; nevertheless, few attempts were made to carry out the hydrogenation of these compounds. Although various conditions for hydrogenation were employed (ethanol and ethyl acetate as solvents;  $\text{PtO}_2$  and Pd as catalysts; molecular  $\text{H}_2$  at atmospheric and higher pressures) the steroids III-VIII resisted hydrogenation, and hydrogenation products could by no means be isolated. Even the more reactive 4'-5' bond in the furan part of the steroid compound\* failed to hydrogenate and dihydrofurosteroid derivatives were not obtained either. It is difficult to explain this lack of reactivity of the title steroids in the hydrogenation reaction. However, since some benzofurans of the non-steroid nature can be hydrogenated (9), for the time being it can be assumed that the reactivity of the aromatic portion of the molecule is inhibited by an impact of the rest of the steroid compound.

\* That this bond has a somewhat more pronounced "olefinic" character as compared to other bonds in the benzofuran portion of the steroid molecule can be seen from the following mesomeric structures (dipolar structures are omitted since they are less important):



Therefore, this bond should have enhanced reactivity in some reactions.

An attempt was also made to stop the substitution reaction in the intermediate phase, i.e. before the cyclization took place (see Scheme, supra), since 2-alkynyl-estrone could be used as valuable intermediates for the preparation of otherwise not easily accessible 2-alkyl-estrone (10). Therefore, the hydroxy group in the starting 2-iodo-estrone (I) was protected either by O-methylation or acetylation and compounds IX and X were obtained. Compound IX, i.e. methyl ether of 2-iodo estrone, under the reaction conditions quoted above, failed to react with cuprous acetylides. Again, this result can be attributed to the influence of the steroid nucleus, since it is known that o-iodo-methoxybenzene, for example, reacts readily with different cuprous acetylides affording high yields of the corresponding substitution products\* (11).

On the other hand, O-acetyl derivative of 2-iodo-estrone (X) reacted smoothly under the same conditions, but as non-acetylated 2-iodo-estrone yielded the same cyclic products III-VIII. In the subsequent few experiments pyridine was replaced by other aprotic solvents, including DMF and DMSO, which were known as good alternates for pyridine in this substitution reaction (11). However, no reaction occurred and no further efforts to bring it about were exerted at this stage.

Investigations of some other aspects of the chemistry of furansteroids are in progress.

#### EXPERIMENTAL

The melting points are not corrected. IR spectra were measured on a Perkin-Elmer 337-G infrared spectrophotometer in KBr pellets. NMR spectra were taken in  $\text{CCl}_4$  or  $\text{CDCl}_3$  solutions with TMS as internal standard on a Varian Associates A-60 instrument. Mass spectra were recorded using a Varian CH-5 mass spectrophotometer. For TLC chromatography silica gel G (Merck) was used, and plates were eluted with 9:1 benzene:ethyl acetate mixture. The spots were developed using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or iodine chamber. For column chromatography Merck silica gel of 0.08 mesh was used.

##### *Starting materials*

Cuprous acetylides were prepared by reacting cuprous sulphate with the appropriate acetylenes (12). After careful washing and drying they could be stored in tightly stoppered bottles for a long time.

2-Iodo-estrone was made from estrone by a procedure described in the literature (6). However, in our hands this reaction gave slightly lower yields (averaging 85–90%) and in order to obtain a pure sample of 2-iodo-estrone we had to purify it chromatographically (m. p. of the pure sample is  $180^\circ\text{C}$  with dec.). Similarly, 2-iodo-estradiol was prepared by iodinating estradiol (6), but again a pure sample could be obtained only chromatographically.

##### *General procedure for the synthesis of estra-1(10),4-dieno-(3,2-b) furans*

A three-necked flask equipped with a magnetic stirring bar, a nitrogen inlet and a reflux condenser connected to a mercury trap was flushed with nitrogen and charged with 150 ml. of anhyd. pyridine. The solvent was stirred under a nitrogen sweep for 30 minutes. Under nitrogen, 0.015 mole of the corresponding cuprous alkyl or aryl acetylide, respectively, and 0.015 mole (5.85 g) of 2-iodo-estrone were added. The stirred mixture was heated in an oil bath to  $100^\circ$  and kept at this temperature for 3 hours. A slow nitrogen stream was passed through the apparatus during the course of the reaction. After cooling,

\* Because of the electron-donating properties of the methyl group the electron density on the oxygen atom is slightly increased. This should lead to the faster reaction since it is assumed that the first step of this reaction involves complexing of the acetylide by the nucleophilic oxygen.

TABLE I

Compound	Yield (%)	Elemental Analysis Calcd. (Found) C H	m.p. (recryst. solvent)	$[\alpha]_D^{25}$ (c=1.0, CHCl <sub>3</sub> )	IR (cm <sup>-1</sup> )	Spectral NMR (δ)
17-keto-5'-propyl-estra-1 (10),4- -dieno [3,2-b] furan (III)	68.9	82.1 (82.0) 8.4 (8.4)	124–125° (acetone)	+180°		
17-keto-5'-butyl-estra-1 (10),4- -dieno [3,2-b] furan (IV)	65.4	82.2 (82.3) 8.6 (8.6)	143–145° (acetone)	+130°	1750 (C=O) 1215, 1146 (C–O) 880	6.22 (s, 1H) 6.98 (s, 1H) 7.24 (s, 1H)
17-keto-5'-hexyl-estra-1 (10),4- -dieno [3,2-b] furan (V)	63.4	82.5 (82.4) 9.1 (9.0)	128–129° (acetone)	+130°	1750 (C=O) 1215, 1144 (C–O) 878	6.20 (s, 1H) 7.05 (s, 1H) 7.34 (s, 1H)
17-keto-5'-hydroxyethyl-estra-1 (10),4- -dieno [3,2-b] furan (VI)	60.1	78.1 (78.4) 7.7 (7.8)	174–176° (MeOH)	+170°	3530 (OH) 1730 (C=O) 1210, 1138 (C=O) 1063 (C–O) 875	3.93 (t, 2H) 6.41 (s, 1H) 7.14 (s, 1H) 7.38 (s, 1H)
17-keto-5'-phenyl-estra-1 (10),4- -dieno [3,2-b] furan (VII)	71.2	84.3 (84.4) 7.1 (7.2)	186–188° (acetone)	+100°	1742 (C=O) 1210, 1185 (C–O) 880	multiplets at 7.34 and 7.74 (7H)
17-hydroxy-5'-propyl-estra-1 (10),4- -dieno [3,2-b] furan (VIII)	61.1	81.6 (81.5) 8.9 (8.7)	158–160° (MeOH)	+50°	3470 (OH) 1218, 1182, 1145, 1058 (C–O) 879	6.23 (s, 1H) 7.05 (s, 1H) 7.27 (s, 1H)

the reaction mixture was poured into a beaker containing 2 l of aqueous ammonia solution. The precipitate was filtered off, and the solid substance obtained was boiled in a small amount of  $\text{CHCl}_3$  for ca. 30 minutes. The hot chloroformic solution was filtered (to remove any CuI left), dried over magnesium sulfate and then concentrated *in vacuo* with a rotary evaporator affording crude III as a dark brown oil. This oil was chromatographed on a silica-gel column (100 g) which was eluted with benzene containing 3% of ethylacetate. Fractions containing the least polar product were collected and evaporated yielding corresponding pure crystalline 5'-substituted-1(10),4-dieno-3,2-b furans.

The characteristics and yields of the furan steroids III-VIII are given in Table 1. The compound VIII was obtained when 2-iodo-estradiol (II) was reacted with cuprous n-propylacetylde under similar reaction conditions.

#### *Methyl ether of 2-iodo-estrone (IX)*

This compound was prepared by O-methylation of 2-iodo-estrone using the standard methylation techniques. The following amounts of the reactants were employed: 5.85 g. (0.015 mole) of 2-iodo-estrone, 60.8 g. (0.045 mole) of dimethyl sulfate, 26.0 g. of NaOH (0.65 mole) and 80 ml. of MeOH as solvent. As indicated by TLC the reaction was completed in about 5 hours. The reaction mixture was poured into ice-cooled water and the precipitate formed was filtered off. After the crystallization from MeOH, an amount of 5.2 g. (86.6%) of pure methyl ether of 2-iodo-estrone (IX) was obtained, m.p. 170–172°C. All spectral data confirmed this structure. Analysis: Calcd. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{I}$ : C, 55.61; H, 5.63. Found: C, 55.52; H, 5.72.

#### *O-Acetyl derivative of 2-iodo-estrone (X)*

This compound was produced by a method described in the literature (6). 5.85 g. (0.015 mole) of 2-iodo-estrone, 35.1 g. (0.45 mole) of anhydrous pyridine and 12.5 g. (0.15 mole) of  $\text{Ac}_2\text{O}$  were mixed together and the reaction mixture was left to stand overnight at room temperature. The next day, the mixture was poured into ice water, and the precipitated product was filtered off. After crystallization from methanol-water, 3.8 g of compound X (63.3%) were obtained, m.p. 172–173°C (lit. m.p. 176°C).

#### *Attempted hydrogenation of 17-keto-5'-propyl-estra-1(10),4-dieno-[3,2-b] furan (III)*

Attempts were made to hydrogenate compound III under various reaction conditions. Methanol, ethylacetate and dioxane were used as solvents, while  $\text{PtO}_2$ , Raney Ni and Pd/C were employed as catalysts. Temperature ranged from 25° to 300°C., and pressures up to 150 atm.  $\text{H}_2$  were applied. In all cases the unchanged starting material was recovered in a yield higher than 95%.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Serbian Research Fund for financial support, and to Mrs. R. Tasovac for the elemental microanalyses.

### SUMMARY

A simple synthesis is described of a novel class of heterocyclic steroids containing the furan ring fused to ring A of steroid nucleus. It is based on the reaction of 2-iodo-estrone and 2-iodo-estradiol with different cuprous acetylides in boiling pyridine solution and in an inert atmosphere. The structure of the novel estra-1(10),4-dieno [3,2-b] furans is confirmed by their spectral characteristics and partly by the chemical evidence.

A simple chemistry of the new furan-steroids is discussed.

Department of Chemistry,  
Faculty of Science,  
Beograd  
and  
Institute of Chemistry,  
Technology and Metallurgy,  
Beograd

Received January 11, 1973

## ИЗВОД

ХЕТЕРОЦИКЛИЧНИ СТЕРОИДИ КОЈИ САДРЖЕ  
ФУРАНСКИ ПРСТЕН КОНДЕНЗОВАН СА ПРСТЕНОМ  
А СТЕРОИДНОГ ЈЕЗГРА

од

МИЛУТИНА СТЕФАНОВИЋА, ЉУБОМИРА КРСТИЋА  
и СЛОБОДАНА МЛАДЕНОВИЋА

Описана је проста синтеза нове класе хетероцикличних стероида, који садрже фурански прстен кондензован са прстеном А стероидног скелета, заснована на реакцији 2-јод-естрона или 2-јод-естрадиола са различитим купроацетилидима у кључалом пиридинском раствору и у инертној атмосфери. Структура нових естра, -1(10),4-диено [3,2-*b*] фурана потврђена је њиховим спектралним карактеристикама, а делимично и проучавањем њиховог хемијског понашања.

Дискутоване су неке хемијске особине нових фуранских стероида.

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

Примљено 11. јануара 1973

## REFERENCES

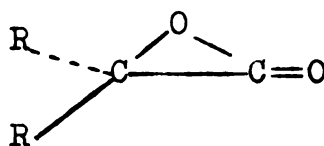
1. See, for example, *Van Binst, G. and Nouls, J. C.*, *J. Chem. Soc., (C)*, 150 (1970), and references therein.
2. *Crabbé P., Maldonado, L. A. and Sánchez, I.*, *Tetrahedron*, **27**, 711 (1970), and references therein.
3. Previous communication: *Stefanović, M., Krstić, Lj. and Mladenović, S.*, *Tetrahedron Letters* No. 36, pp. 3311–3312, (1971).
4. *Lehmann, H. G.*, *Tetrahedron Letters*, 607 (1968).
5. *Derenberg, M. and Philip Hodge*, *Chemical Communications*, 233 (1971).
6. *Hillmann-Elies, A., Hillman, G., and Schiedt, U.*, *Z. Naturforsch.*, **8b**, 436–440 (1953).
7. *Mladenović, S. and Castro, C. E.*, *J. of Heterocyclic Chem.*, **5**, 227 (1968), and references therein.
8. *Castro, C. E., Gaughan, E. J. and Owsley, D. C.*, *J. Org. Chem.*, **31**, 4071 (1966).
9. *Entel, J., Ruof, C. H. and Howard, H. C.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4152 (1951).
10. *Iriarte, J. and Ringold, H. J.*, *Tetrahedron*, **3**, 28 (1958).
11. *Castro, C. E. and Stephens, R. D.*, *J. Org. Chem.*, **28**, 2163 (1963).
12. *Schlubach, H. H. and Wolf, V.*, *Ann.*, **568**, 141 (1950).

$\alpha$ -LACTONE INTERMEDIATES. PERACIDS OXIDATION OF  
 DIPHENYLKETENE

by

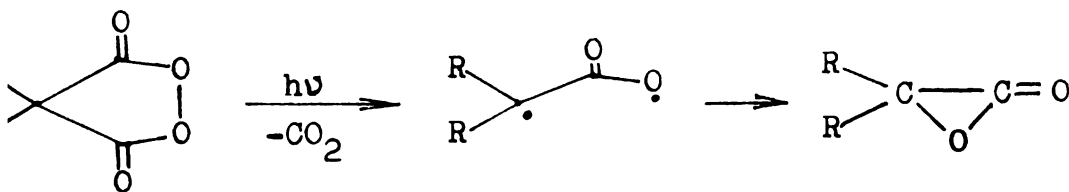
ŽIVORAD ČEKVIĆ and RADA VA KALIČANIN

The  $\alpha$ -lactone is one of the most intriguing molecules among the small ring compounds. In the last few years these small heterocyclic ring systems were extensively investigated, theoretically as well as experimentally, but they have never been isolated and characterized as pure compounds. However, there is a conclusive evidence that  $\alpha$ -lactones (I) are involved, as reactive intermediates, in several chemical transformations with different mechanisms.



I

$\alpha$ -Lactones have been assumed to be reactive intermediates in some nucleophilic displacement reactions e.g. the solvolysis of  $\alpha$ -halocarboxylate anions (1-4), decomposition of acetyl aroyl peroxides (5,6) and decomposition of certain peresters (7,8). A more detailed evidence on the real existence of  $\alpha$ -lactones was obtained by the photodecarboxylation of suitable cyclic peroxides such as II (9,10). The  $\alpha$ -lactone III was detected in solution by IR spectrum and had carbonyl absorption at  $1895\text{ cm}^{-1}$  (10). A similar observation in the ozonolysis of ketenes was reported (11).



II

III



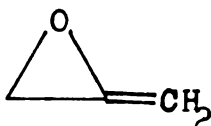
It was assumed (12) that such an  $\alpha$ -lactone intermediate was also involved in the reaction of acetylenic compounds with peracids.

A variety of ingenious approaches have been used in attempt to generate  $\alpha$ -lactones (9–11); however, characterization of these elusive compounds has been limited to IR and NMR observations and the preparation of several derivatives *in situ*, but these compounds themselves have never been isolated because they are unstable even at  $-100^\circ$  (10, 11).

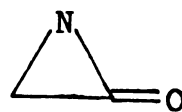
Structurally similar compounds containing a  $sp^2$ -carbon atom in a three-membered carbocyclic IV (13,14) or heterocyclic ring V and VI (15–18) were isolated and characterized.



IV



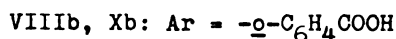
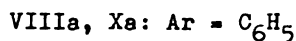
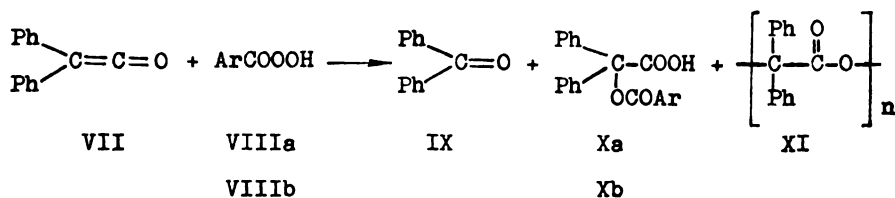
V



VI

We wish to report a new approach to the generation of  $\alpha$ -lactones, and an attempt of their isolation and characterization. Using peracids as epoxidizing agents we wanted to incorporate an oxygen atom into the carbon-carbon double bond of the diphenylketene (VII) in order to form an epoxide ring which, at the same time, has the  $\alpha$ -lactone structure. Monoepoxides of the type V of allenic cumulative double bond compounds were obtained by using peracids as oxygen-transfer agents (15–17).

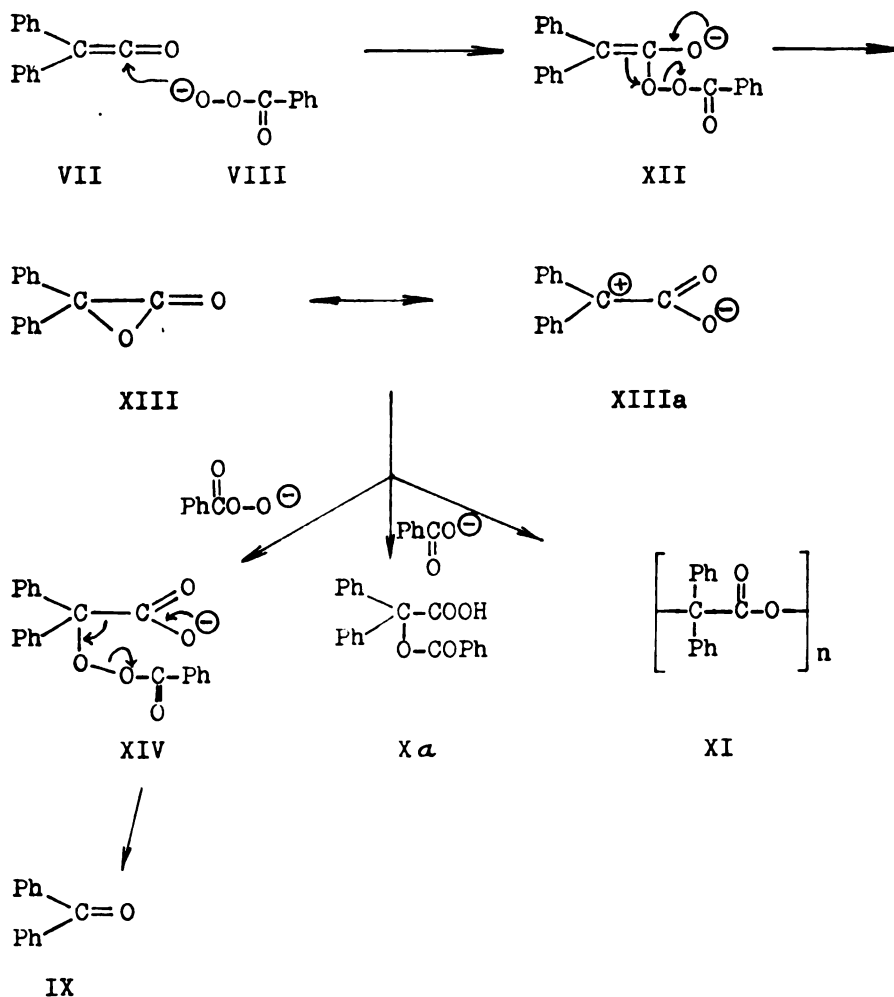
Thus in the reaction of diphenylketene (VII) with perbenzoic acid (VIIIa) in methylene chloride at  $-50^\circ$  in the presence of sodium carbonate, under nitrogen, the following reaction products were obtained: benzophenone (IX) in 22%,  $\alpha$ -benzoyloxydiphenylacetic acid (Xa) (4%) and polyester of benzoic acid (XI) in 30% yield. A similar ratio of reaction products



was obtained in the reaction of diphenylketene (VII) with monopero-phthalic acid (VIIIb).

The acidic reaction products were isolated from the solid part of the reaction mixture and the neutral compounds were isolated from methylene chloride solution after removal of the solvent under reduced pressure at temperatures lower than  $0^\circ$ , by chromatography on silica gel.

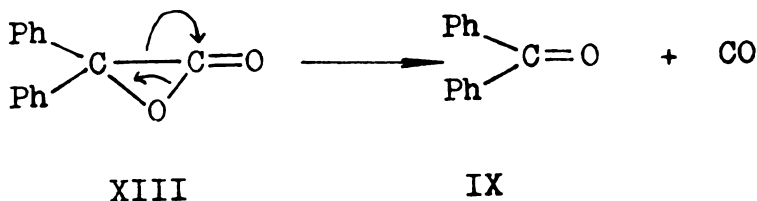
It was not possible to isolate a compound having the  $\alpha$ -lactone structure from the reaction mixture. However, the formation of the isolated and identified products should be explained at the best by assuming an initial formation of an  $\alpha$ -lactone intermediate. The mechanism of formation of the  $\alpha$ -lactone XIII probably involves two simultaneous reactions: a Baeyer-Villiger-like oxidation of ketones (similar to the initial step of ketone oxi-



ation by peracids) and epoxidation of double bond forming an intermediate having the  $\alpha$ -lactone structure. The reaction proceeds by nucleophilic addition of percarboxylate anion onto the  $sp$ -carbon atom of diphenylketene forming an intermediate (XII) as in the Baeyer-Villiger reaction. The 1,2-migration of a  $\pi$ -bond from carbon to peroxy oxygen and peroxy bond scission could give rise to the  $\alpha$ -lactone intermediate XIII. Although possessing two phenyl groups attached to the lactonic ring, such a strained system

is still unstable. It has been suggested that  $\alpha$ -lactone intermediate XIII may have open zwitter-ionic structure XIIIa, because two phenyl groups so delocalize the positive charge from the benzylic carbon, and only small energy separates the cyclic form of an  $\alpha$ -lactone XIII from its 1,3-dipolar structure XIIIa, as is the case of cyclopropanone (11, 14). Such a dipolar structure was supposed to be involved prior the stable reaction products formation (11).

The formation of benzophenone (IX) from the  $\alpha$ -lactone intermediate could be explained by nucleophilic attack of the percarboxylate anion (from the VIII) on the dipolar structure XIIIa affording anionic species XIV, that undergoes decarboxylation yielding the benzophenone (Scheme 1). However the formation of ketone IX can also be explained by a decarbonylation process of the cyclic form of the  $\alpha$ -lactonic structure XIII. Loss of carbon monoxide from XIII that occurs either spontaneously or induced by a reaction with percarboxylate or carboxylate anion represents the second possibility for the formation of benzophenone.



The benzoate ester of benzoic acid Xa (unstable compound) was obtained in the reaction of diphenylketene with perbenzoic acid. The formation of such an ester probably involves nucleophilic attack of carboxylate anion onto the cyclic or dipolar structure of  $\alpha$ -lactone intermediate XIII and XIIIa. The formation of this ester Xa could be explained only by involving an  $\alpha$ -lactone intermediate (Scheme 1).

The  $\alpha$ -hydroxy acid polyester of type XI was the accompanying product in all reactions involving  $\alpha$ -lactone intermediates (9, 10, 11). For their formation the zwitter-ionic structure of lactone intermediate XIIIa is responsible. It was reported that  $\alpha$ -lactones arising from other precursors at temperatures above  $-100^\circ$  undergo mainly polymerization yielding the corresponding polyesters (9–11). Since all our experiments were carried out at  $-50^\circ$ , such a relatively high yield of polyester XI is in accordance with the reported results. In treating the polyester XI with strong alkali, partial hydrolysis takes place and traces of benzoic acid are produced.

The reaction mixtures in all the performed experiments contained a few per cents of diphenylacetic acid, a hydration product of diphenylketene.

#### EXPERIMENTAL

*Diphenylketene.* Benzilmonohydrazone was obtained by reacting benzil with hydrazine sulfate in a 88% yield. Oxidation of benzilmonohydrazone with yellow mercuric oxide yielded azibenzil (19).

A solution of 15 g of azibenzil in 75 ml of dry benzene was placed in a dropping funnel fixed on a Claisen flask that was provided with a condenser mounted in such a way that it could be heated in an oil bath. The temperature of the bath was maintained at 100–110°, and the solution of azibenzil was added slowly into the preheated flask. The reaction was performed under nitrogen. After the reaction was over, benzene was removed, the yellow-red oily residue was distilled under reduced pressure (under nitrogen) and diphenylketene collected at 146°/12 mm (20). An amount of 5.6 g (43%) of the product was obtained. In the IR spectrum C=O carbonyl bond has absorption at 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

#### REACTION OF DIPHENYLKETENE WITH PERBENZOIC ACID

3.45 g (0.025 mole) of perbenzoic acid (140 ml of methylene chloride solution) and 3.15 g (0.03 mole) of anhydrous sodium carbonate were placed in a three-necked flask, equipped with a reflux condenser (protected by a drying tube), a dropping funnel, an inlet tube for nitrogen and a magnetic stirrer. The reaction mixture was cooled to  $-50^\circ$  in a mixture of dry ice-acetone. A solution of 2.00 g (0.01 mole) of diphenylketene in 60 ml of methylene chloride was added (under nitrogen) in the course of 3 hours while cooling and stirring the reaction mixture. The mixture was stirred for one more hour and the temperature maintained below  $-50^\circ$ ; the diphenylketene was completely consumed (the presence of diphenylketene was controlled by IR spectroscopy observing the disappearance of the bond at 2100  $\text{cm}^{-1}$ ). The solid was separated from the solution by filtering and the precipitate was washed with methylene chloride.

The precipitate (sodium salts of organic acids, sodium carbonate and polyester XI), was dissolved in water. Undissolved material (0.7 g) was filtered off and identified as a polyester of benzoic acid (XI) (35%). The polyester was a substance indissoluble in solvents of different types, with a melting point not below 250°; IR spectrum: 1740, 1190, 1150, and 710  $\text{cm}^{-1}$ . In treating the polyester XI with 3 M methanolic solution of potassium hydroxide only partial hydrolysis takes place and traces of benzoic acid are produced.

The alkaline solution in water, obtained after removal of the polyester, was acidified with hydrochloric acid and a mixture of acids precipitated. The esterification of this mixture was carried out by an ethereal solution of diazomethane. The methyl esters obtained were separated by gas chromatography (using a SE-30 column, at 160°). The main product was methyl benzoate, while methyl diphenylacetate and methyl benzooyloxydiphenylacetate (methyl ester of Xa) were obtained in 4 and 4% yield, respectively. The methyl ester of (Xa) was identified by mass spectroscopy, *m/e* 77, 166.

The solvent was evaporated carefully (from the methylene chloride solution) under reduced pressure so that the temperature did not exceed 0° and the residual oil (0.7 g) was chromatographed on silica gel (0.02–0.5 mesh) using a mixture of light petroleum-benzene as eluent. The benzophenone (0.4 g), m.p. 47° was isolated in a 22% yield and characterized by IR and mass spectra as well as 2,4-dinitrophenylhydrazone derivative, m. p. 235°. In addition it was possible to isolate a pure compound (25 mg) having the molecular formula  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ , molecular weight 172, IR spectrum: 1820, 1200, 1075, 960 and 710  $\text{cm}^{-1}$ , but there was not enough evidence to propose a correct structure.

#### REACTION OF DIPHENYLKETENE WITH MONOPERPHTHALIC ACID.

The reaction was carried out in the same apparatus as described above. The methylene chloride solution (75 ml) contained 9.10 g (0.05 mole) monoperphthalic acid; 12.72 g (0.12 mole) of anhydrous sodium carbonate were placed in a cooled ( $-50^\circ$ ) reaction flask and 100 ml of methylene chloride solution containing 3.00 g (0.015 mole) of diphenylketene were added during 3 hours.

The following reaction products were isolated in the way described above: benzophenone 0.43 g (16%) and polyester of benzoic acid XI 1.30 g (41%).

## SUMMARY

The oxidation of diphenylketene by perbenzoic and monoperphthalic acid yields benzophenone and polyester of benzoic acid as the major reaction products. It was assumed that the formation of these products involves an  $\alpha$ -lactone intermediate which exists in a cyclic lactonic and an open 1,3-dipolar form.

Department of Chemistry,  
Faculty of Science,  
University of Belgrade,  
Belgrade

Received February 16, 1973

## ИЗВОД

$\alpha$ -ЛАКТОНСКИ ИНТЕРМЕДИЈЕРИ. ОКСИДАЦИЈА  
ДИФЕНИЛКЕТЕНА ПОМОЋУ ПЕРКИСЕЛИНА

ОД

ЖИВОРАДА ЧЕКОВИЋА и РАДАВЕ КАЛИЧАНИН

Оксидацијом дифенилкетена помоћу пербензојеве и моноперфталне киселине добивају се бензофенон и полиестар бензилне киселине као главни реакциони производи. Претпостављено је да постајање ових производа обухвата  $\alpha$ -лактонски интермедијер који може да има цикличну лактонску и отворену 1,3-диполарну структуру.

Хемијски институт,  
Природно-математички факултет,  
Универзитет у Београду,  
Београд

Примљено 16. фебруара 1973

## REFERENCES

1. Cowdray, W. A., Hughes, E. D., and Ingold, C. K., J. Chem. Soc., 1208 (1937).
2. Winstein, S. and Lucas, H. J., J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1576 (1939).
3. Grunwald, E. and Winstein, S., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 841 (1948).
4. Bordwell, E. G. and Knipe, A. C., J. Org. Chem., **35**, 2956 (1970).
5. Walling, C. and Ćeković, Ž., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 6681 (1967).
6. Leffler, J. E. and Zepp, R. G., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 3713 (1970).
7. Bartlett, P. D. and Grotler, L. B., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1864 (1963).
8. Grotler, L. B. and Saltzman, M. D., J. Org. Chem., **31**, 3821 (1966).
9. Adam, W. and Rucktäschel, R., J. Amer. Chem. Soc., **93**, 557 (1971).
10. Chapman, O. L., Wojtkowski, P. W., Adam, W., Rodriguez, O. and Rucktäschel, R., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1365 (1972).
11. Wheland, P. and Bartlett, P. D., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6057 (1970).
12. Stille, J. K. and Whitehurst, D. D., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 4871 (1964).
13. Turro, N. J. and Hammond, W. H., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 3672 (1966).
14. Turro, N. J., Accounts Chem. Res., **2**, 25 (1969).
15. Crandall, J. K. and Machlender, W. H., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 7292 (1968).
16. Crandall, J. K., Machlender, W. H. and Thomas, M. J., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 7346 (1968).
17. Camp, R. L. and Greene, F. D., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 7349 (1968).
18. Talaty, E. R., DuPuy, Jun., A. E. and Golson, T. H., Chem. Commun., 49 (1969).
19. Nenițescu, C. and Solomonica, E., Org. Synth., Coll. Vol. II 496 (1941).
20. Nieuwenhuis, J. and Arens, J., Rec. Trav. Chim., **77**, 1161 (1958).

ПРИЛОГ ПОЗНАВАЊУ КЕМИЈЕ  
ПОЛИОКСО-СПОЈЕВА *p*-КУМЕНА

од

МАРИЈАНА ЛАЂАНА и ХУСЕИНА ЦАНИЋА

Кемијска, биолошка и физиолошка својства полиоксо-спојева и њихових деривата (-дикетони, 1,5-ди-арил-1,3,5-пентантриони и 1,6-ди-арил-1,3,4,6-хексантетрони) су нам дала довољно разлога за синтезу нових необјављених спојева са *p*-куменил- и *p*-куменоил- групом. Неки деривати полиоксо-спојева *p*-кумена су већ нашли примјену у фармацеутској и сродним индустријама (антисептик, антитуберкуластик, конзерванси, средства за заштиту биља, психофармаци).

Claisen-овом кондензацијом (1)*p*-ацетилкумена и диетил-оксалата у моларном омјеру 2:1 уз Na-етилат као катализатор настаје 1,6-ди-(*p*-куменил)-1,3,4,6-хексантетрон (I). Исти реактанти у моларном омјеру 1:1 под различитим реакцијским увјетима дају монохидрат  $\alpha,\gamma$ -диоксо- $\gamma$ -*p*-куменилмаслачне киселине (III) и њен етилестер (VII). Искориштења (I), (III) и (VII) овисе о увјетима кондензације и хидролизе.

Кондензацијом мола *p*-ацетилкумена и етилацетата у сувишку, уз мол сухог Na-етилата настаје *p*-куменоилацетон (IX).

Реакцијом спојева (I), (VII) и (IX) са различитим реагенсима добивени су хетероциклични спојеви који садрже *p*-куменил-групу. Тако кондензацијом споја (I) и о-фенилендиамина у N,N-диметилформамиду настаје 2,3-ди-(*p*-изопропилфенацил)-киноксалин (II) (2). Спој (VII) са 2,4-динитрофенилхидразином (3) даје етилестер 3 (5)-*p*-куменил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразол-карбонске киселине (VIII). Спој (IX) са 2,4-динитрофенилхидразином даје 3-метил-5-*p*-куменил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразол (X). Спој (IX) реагира са бакреним ацетатом (4,5) и натријевим ацетатом (1:4) при чему се добива бакрени хелат бис-(*p*-куменоилацетона) (XI).

Спој (I) оксидацијом са олово (IV) ацетатом трансформацијом низа (6) даје 6-*p*-куменил-3-*p*-куменоил-3,5-дихидропиран-2,4-дион (IV). Декарбоксилацијом споја (IV) са солном у оцтеној киселини (7) се добије 2,6-ди-(*p*-куменил)-4-пирон (V). Спој (V) у етанолном КОН рефлуксирањем (7) даје 1,5-ди-(*p*-куменил)-1,3,5-пентантрион (VI).

Полиоксо-спојеви (I), (III), (VI), (VII) и (IX) показују у IR-спектру карактеристичне заједничке апсорпцијске врше у подручјима око 3450, 2950, 1690, 1600, 1540, 1280, 920, 810 и 780  $cm^{-1}$ , а у UV-спектру у подручјима 205, 260 и 365  $nm$ , што указује на енолну структуру свих спојева.



Дјеловањем *p*-толуендиазонијева хлорида на активiranу метиленску групу (8,9,10) дикетона (IX), трикетона (VI) и тетракетона (I) у етанолном КОН код 0 до 4° добивен је 1,5-ди-(*p*-толил)-3-*p*-куменоил-формазан (XII). Оксидацијом споја (XII) с *N*-бромсукцинимидом добивен је 2,3-ди-(*p*-толил)-5-*p*-куменоилтетразолијев бромид (XIII).

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДИО

IR-спектри су снимљени у КВг-пастили на инструменту PERKIN-ELMER Infracord-137, UV/VIS-спектри су снимљени у погодном отапалу на инструменту PERKIN-ELMER UV/VIS-модел 137 и NMR-спектри су снимљени на инструменту VARIAN A-60 уз тетрасилан као интерни стандард и у тетраклоругљику или деутерираном хлороформу.

#### 1,6-Ди-(*p*-куменил)-1, 3, 4, 6, -хексантйейрон (I)

У 150 ml апсолутног етера припреми се Na-етилат [2,3 g (0,1 гатом) натрија и 60,6 ml (1 мол) апсолутног етанола]. Припремљену Na-етилату се одједном дода 5 g *p*-ацетилкумена. Преосталих 11,2 g *p*-ацетилкумена (од 0,1 мол) се помијеша са 7,38 g (0,05 мол) диетилксалата и постепено додаје у Na-етилат уз мијешање у времену од 2 сата. Реакција се изводи у тиквици од 500 ml снабђеној воденим хладилом и хлоркалцијском цијеви. У почетку реакција је бурна, па је потребно хлађење ледом. Излучује се чоколадно-жути талог. Кондензат се загрије на 90° и остави 2 дана да се процес доврши. Крути продукт се измуљи у 500 ml етанола и профилира. Талог се суши на зраку, а затим у ексикатору под вакуумом.

Потпуно суха Na-сол се добро уситни и мијеша 2 сата са 1 kg леда до fine суспензије. У времену од 3 сата хидролизира се са солном киселином (1:1) до pH 3 и остави преко ноћи, да се процес доврши. Текући дио се одекантира, а продукт размуљи с 200 ml етанола и загрије на 70°, те вруће профилира. Добивени жути талог (I) се прекристализира из *N,N*-диметилформамида и суши (7,5 g; 40,2%). Т.т = 162,5—163,5°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1610 s, 1538 vs и 920 w (енолна форма)  $\text{cm}^{-1}$  UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{\text{KOH}}$  = 385 nm (log  $\epsilon$  = 4,190) и 205 nm (log  $\epsilon$  = 4,185). NMR-спектар (CDCl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1,3—1,5 (метил протони изопропилне групе); 2,7—3,3 (метиленски протон изопропилне групе); 3,7 (—CH<sub>2</sub>—); 7,15 (=CH—) и 7,59—8,5 ppm. (фенил-протони).

Анал.: C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (378,46) изрч.: C 76,16; H 6,93%  
нађ.: C 76,20; H 7,20%

#### 2,3-Ди-(*p*-изофтоилфенацил)-киноксалин (II)

Еквимоларна количина споја (I) 1,89 g (0,005 мол) отопљено у 15 ml *N,N*-диметилформамида и 0,54 g (0,005 мол) о-фенилендиаминa отопљена у 5 ml апсолутног етанола рефлуksiра се 4 сата. Продукт боје меда се охлади, одсише на вакуум сисалци и суши на зраку (0,6 g; 27,27%). Вишеструком прекристализацијом из *N,N*-диметилформамида добију се наранџасто-црвени кристали (II). Т. т = 162,5—163°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1600 vs (CO) и 1425 s (C=N)  $\text{cm}^{-1}$ . UV/VIS-спектар:  $\lambda_{\max}^{\text{KOH}}$  = 485 nm (log  $\epsilon$  = 5,187), 422 nm (log  $\epsilon$  = 5,212), 312 nm (log  $\epsilon$  = 5,197) и 205 nm (log  $\epsilon$  = 4,307).

Анал.: C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (450,56)  
изрч.: C 79,93; H 6,71; N 6,22%  
нађ.: C 79,97; H 6,94; N 6,16%

#### Монохидраї α, γ-диоксо-γ-*p*-куменилмаслачне киселине (III)

У 156 ml апсолутног етанола (4,2 мол) дода се 7,2 g (0,32 гатом) натрија у апаратури за рефлуksiрање с хлоркалцијском цијеви. Припремљеном Na-етилату у времену од 45 минута докапава се еквимоларна смјеса од 24,32 ml (0,16 мол) диетилксалата и 25,34 ml (0,16 мол) *p*-ацетилкумена отопљена у 40 ml апсолутног етанола. Смјеса се рефлуksiра 1 сат и остави преко ноћи, да се процес доврши. Кондензат



се упари до сува под вакуумом уз загријавање на воденој купели. Суха Na-сол се добро уситни и суспендира с 1 kg леда, а филтрирањем одвоји нетопливо. Нетопливо се фракционо хидролизира оценом киселином (1:1) до рН 4, филтрира и филтрат хидролизира солном киселином (1:1) до рН 1, филтрира и продукт (III) суши на зраку (8,2 g; 43,8%). Вишеструком прекристализацијом из хлороформа добију се свијетло-жути кристали. Т. т. = 118—118,5°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 3510  $\text{cm}^{-1}$  (—OH), 1600 vs (коњуг. енолни CO), 1320 s (COOH), 830 s (енолна форма)  $\text{cm}^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  = 320 и 205  $\text{nm}$ .

Анал.:  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (252,26) Израч.: C 61,89; H 6,39%  
нађ.: C 62,05; H 6,33%

#### 6-*p*-Куменил-3-*p*-куменоил-3,5-дихидроксиран-2,4-дион (IV)

У трогрлу тиквицу у 200  $\text{ml}$  ледене оцтене киселине суспендира се 8,7 g (0,02 мол) споја (I) и оксидира са 30 g оловног IV ацетата код 70° у времену од 30 минута уз интензивно мијешање. Загријавање и мијешање се настави још 6 сати. Настали продукт (IV) (5,6 g 64,02%); се охлади, одфилтрира и вишеструко прекристализира из ледене оцтене киселине Т.т. = 136—136,5°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1710 s (CO), 1600 s (пирон CO)  $\text{cm}^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  = 332  $\text{nm}$  (log  $\epsilon$  = 3,70), 360  $\text{nm}$  (log  $\epsilon$  = 4,02) и 208  $\text{nm}$  (log  $\epsilon$  = 4,11).

Анал.:  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (376,43) израч.: C 76,57; H 6,42%  
нађ.: C 76,77; H 6,34%

#### 2,6-Ди-(*p*-куменил)-4-џирон (V)

Рефлуксира се 3,3 g (0,005 мол) споја (IV) с 240  $\text{ml}$  ледене оцтене киселине и 120  $\text{ml}$  конц. солне киселине 16 сати. Хладној реакционој смјеси се дода 500 g леда, те након стајања преко ноћи одфилтрира бијели пахуљаст талог (V) (1,3 g; 73,8%). Прекристализација из сухог ацетона даје бијели кристални продукт. Т. т. = 143—143,5°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 2950  $\text{m}$  (*p*-изопропил-), 1670 vs (пирон CO)  $\text{cm}^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  = 300—268  $\text{nm}$  (log  $\epsilon$  = 4,765—4,835) и 205  $\text{nm}$  (log  $\epsilon$  = 5,005).

Анал.:  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (332,42) израч.: C 84,10; H 7,28%  
нађ.: C 83,97; H 7,61%

#### 1,6-Ди-(*p*-куменил)-1,3,5-џенилџирон (VI)

Рефлуксира се 30 минута 0,7 g (0,0021 мол) споја (V) у 25  $\text{ml}$  етанола са 25 g КОН. Реакциона смјеса се охлади, разриједи с 200 g леда и закисели солном киселином (1:1) до рН 3. Продукт се одфилтрира (0,5 g; 65,7%) и прекристализира из апсолутног етанола. Т.т. = 75—75,5°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1690 vs (коњугирани CO), 945  $\text{m}$  (енолна форма)  $\text{cm}^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  = 380, 310, 235 и 205  $\text{nm}$ .

Анал.:  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (350,44) израч.: C 78,82; H 7,48%  
нађ.: C 78,60; H 7,25%

#### Еџилесџер $\alpha$ , $\gamma$ -диоксо- $\gamma$ -*p*-куменилмаслачне киселине (VII)

У припремљену отопину Na-етилата [2,3 g (0,1 гатом) натрија и 40  $\text{ml}$  (0,66 мол) апсолутног етанола] хлађену ледом докапава се кроз 30 минута смјеса 16,2 g (0,1 мол) *p*-ацетилкумена и 13  $\text{ml}$  (0,1 мол) диетилхлоралата отопљена у 30  $\text{ml}$  апсолутног етанола. Након 3 дана продукт се упари до сува на вакуум сисаљци без загријавања. Na-сол се уситни у ситан прах и отопи у 5  $l$  хладне воде, профилтрира и закисели оценом киселином (1:1) до рН 4. Декантирањем се одвоји свијетло-жуто уље (VII) које се суши са  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (11,9 g; 45,5%). Уље се обради као spoj (XI) и хидролизат предестилира под вакуумом. Т. к. = 320—325°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1720  $\text{m}$  (CO), 1600 vs (коњугирани CO) 920 s (енолна форма)  $\text{cm}^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  = 315, 258, 215  $\text{nm}$ .

Анал.:  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (262,29) израч.: C 68,68; H 6,92%  
нађ.: C 68,60; H 7,05%

*Етилестер* 3(5)-*p*-куменил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразол-карбонске киселине (VIII)

2,6 g (0,01 мол) споја (VII) се отопи у 30 ml етанола, а 3,94 g (0,02 мол) 2,4-динитрофенилхидразина у 200 ml етанола и 10 ml 6 N HCl се кључало измијеша и рефлуксира 30 минута. Тамно-црвени кристали пиразола (VIII) се одсишу на вакуум сисалци и прекристализирају из етанола (3,9 g; 92,8%). Т. т. = 109—110°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1670 s (CO), 1600 vs, 1490 vs и 1340 vs (аром. NO<sub>2</sub>), 725 w и 740 w (CH—CH хетероцикл.)  $cm^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{BiOH} = 355 nm$  (log  $\epsilon = 4,22$ ), 227 nm (log  $\epsilon = 4,04$ ) и 188 nm (log  $\epsilon = 4,105$ ).

Анал.: C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (424, 41)  
израч.: C 59,43; H 4,75; N 13,20%  
нађ.: C 59,16; H 4,64; N 13,36%

*p*-Куменоилацетон (IX)

У сухи припремљени Na-етилат [11,5 g (0,5 гатом) натрија, 121 ml (2 мол) апсолутног етанола] се додаје уз хлађење смјеса 32,4 g (0,2 мол) *p*-ацетилкумена у 250 ml етилацетата (сувишак). Након 4 дана Na-сол се одфилтрира, испире етером и суши на зраку. Ситни прах Na- соли се отопи у 2 l хладне воде и 500 g леда, те хидролизира солном киселином (1:1) до рН 3, у времену од 3 сата. Свијетло жуто уље се обради као спој (XI) и хидролизат предестилира под вакуумом. Т. к. = 300—301°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1600 vs (коњутирани CO), 980 s (енолна форма)  $cm^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{BiOH} = 315 nm$  (log  $\epsilon = 3,78$ ), 256 nm (log  $\epsilon = 4,27$ ) и 215 nm (log  $\epsilon = 4,38$ ).

Анал.: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (204,26) израч.: C 76,43; H 7,89%  
нађ.: C 76,18; H 7,83%

3-Метил-5-*p*-куменил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразол (X)

Спој (X) се припрема истим моларним омјерима као и спој (VIII), код чега настају наранџасто-жути кристали (3,4 g; 91,8%). Т. т. = 117—118°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 1540 vs (C-N), 1340 vs (аром. NO<sub>2</sub>)  $cm^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{BiOH} = 310, 307, 242$  и 207 nm.

Анал.: C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (366,37)  
израч.: C 62,28; H 4,95; N 15,29%  
нађ.: C 62,43; H 5,23; N 15,22%

Бакрени хелат бис-(*p*-куменоилацетона) 1 (XI)

Рефлуксира се 30 минута 3 g (0,015 мол) *p*-куменоилацетона отопљена у 70 ml етанола и 2,8 g (0,015 мол) бакреног (II) ацетата са 11,2 g (0,13 мол) натријева ацетата отопљена у 100 ml воде. Зелени продукт се испире водом, а затим етанолом. Талог се екстрахира кlorоформом (3 g; 88,2%) и прекристализира из кlorоформ-етанол (1:2). Т. т. = 226—227°. IR-спектар:  $\nu_{\max}$  = 3450 w, 845 s, 775 m, 705 m (куменил радикал), 1570 s (CO), 1500 vs, 1410 m, 1270m (O—C—C—O)  $cm^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{BiOH} = 325 nm$  (log  $\epsilon = 4,75$ ), 278 nm (log  $\epsilon = 4,855$ ) и 215 nm (log  $\epsilon = 4,94$ ).

Анал.: C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>Cu (470,07)  
израч.: C 66,43; H 6,43; Cu 13,51%  
нађ.: C 66,49; H 6,71; Cu 13,49%

1,5-Ди-(*p*-иолил)-3-*p*-куменоилформазан (XII)

А. 4 g (0,022 мол) *p*-куменоилацетона (IX) отопљена у 100 ml етанола и 4 ml 30%-тног КОН се копулира са 0,044 мола диазонијеve соли\* уз 0,3 ml пиридина катализатор) 40 минута код 0—4' уз потрошњу 10 ml 15% КОН за одржавање рН око 13. Продукт се одфилтрира и суши на зраку. Тамно црвени продукт (4 g;

51,9%) прекристализира се из етанола. Т. т. = 138—139°. IR-спектар:  $\nu_{\max} = 1715$  w (CO), 1500 vs и 1280 s (C-N и C=N), 1150 s (N-H)  $cm^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{EtOH} = 438$ , 235, 205 nm.

Анал.:  $C_{25}H_{28}ON_4$  (398,51) израч.: C 75,39; H 6,57; N 14,06%  
нађ.: C 75,21; H 6,65; N 14,29%

В. 3,78 g (0,01 мол) споја (I) као под А. се копулира са 0,04 мола диазонијеве соли\*. За одржавање рН око 13 потрошено је 17 ml 15%-тног КОН. Тамно-црвени продукт прекристализира се из етанола (3,2 g; 40,2%). Т. т., IR, UV-спектар, те елементарна анализа потврђују спој (XII).

С. 1,75 g (0,005 мол) споја (VI) се отопи у 70 ml етанола са 4 ml 30%-тног КОН и копулира са 0,02 мола диазонијеве соли\*. За одржавање рН 13 потрошено је 10 ml 15%-тног КОН. Тамно-црвени продукт (0,68 g; 35,4%) споја (XII) прекристализиран је из етанола. Т. т., IR, UV-спектри, те елементарна анализа потврђују спој (XII). Из смјесе изолиран је и црвено-наранџасти 1,3-ди-(*p*-толилхидразон)-2-пропанон (XIV) (0,3 g; 20,4%) потврђен елементарном анализом, IR и UV-спектрима.

### 2,3-Ди-(*p*-толил)-5-*p*-куменоилтетразолијев бромид (XIII)

1g (0,00252 мол) споја (XII) отопљена у 15 ml кlorоформа се рефлуксира 20 минута са 2 g N-бромсукцинимидом (0,0025 мол) отопљена у 60 ml кlorоформа. Кlorоформ се отпари на воденој купели, а сухи продукт отопи у 10 ml 80%-тног етанола и прекристализацијом добију (0,54 g; 45,4%) свијетло-жути кристали. Т. т. = 251—253°. IR-спектар:  $\nu_{\max} = 1670$  vs (CO), 1580 vs, 1500 vs, 1240 m (C—N; C=N; N=N)  $cm^{-1}$ . UV-спектар:  $\lambda_{\max}^{EtOH} = 268$  nm (log  $\epsilon = 4,69$ ) и 205 nm (log  $\epsilon = 4,996$ ).

Анал.:  $C_{28}H_{38}ON_4Br$  (477,42)  
израч.: C 62,90; H 5,25; N 11,71; Br 16,74%  
нађ.: C 62,69; H 5,40; N 11,59; Br 16,64%

## ИЗВОД

Claisen-овом кондензацијом *p*-ацетилкумена и диетилосалата овисно о увјетима и моларним омјерима синтетизирани су: 1,6-ди-(*p*-куменил)-1,3,4,6-хексантетрон (I), монохидрат  $\alpha,\gamma$ -диоксо- $\gamma$ -*p*-куменилмаслачне киселине (III) и етилестер- $\alpha,\gamma$ -диоксо- $\gamma$ -*p*-куменилмаслачне киселине (VII), а са етилацетатом *p*-куменоилацетон (IX). Одговарајућим кемијским реакцијама (I) се преводи у 2,3-ди-(*p*-изопропилфенацил)-киноксалин (II), 6-*p*-куменил-3-*p*-куменоил-3,5-дихидропиран-2,4-дион (IV), 2,6-ди-(*p*-куменил)-4-пирон (V) и у 1,5-ди-(*p*-куменил)-1,3,5-пентантрион (VI). Дериват (VII) је етилестер 3(5)-*p*-куменил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразол карбонске киселине (VIII); (IX) је 3-метил-5-*p*-куменил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразол (X) и бакарени хелат бис-(*p*-куменоилацетона) (XI). Полиоксон-спојеви (I), (VI) и (IX) дају исти 1,5-ди-(*p*-толил)-3-*p*-куменоилформазан (XII) што нас наводи на структуру и реактивност активираних метилenske групе код ових спојева. Дериват (XII) је 2,3-ди-(*p*-толил)-5-*p*-куменоилтетразолијев бромид (XIII).

Технолошки факултет  
Загреб  
Педагошка академија  
Петриња

Примљено 19. јуна 1972.

\* Диазонијева сол<sup>10</sup> је припремљена из 5,5 g *p*-толуидина 7,5 ml воде уз додавање 12,5 ml конц. солне киселине и охлади на 0°. На температури од —1 до +5° 3,5 g NaNO<sub>2</sub> отопљена у 10 ml воде се додају *p*-толуидину.

SUMMARY

CONTRIBUTION TO THE CHEMISTRY OF POLYOXO  
COMPOUNDS OF *p*-CUMENE

by

MARIJAN LAČAN and HUSEIN DŽANIĆ

By Claisen condensation of *p*-acetylcumene and diethyloxalate under different experimental conditions and with different molar ratios of the reactants we have synthesized: 1,6-di-*p*-cumenyl-1, 3, 4, 6-hexatetrone (I)  $\alpha$ ,  $\gamma$ -dioxo- $\gamma$ -*p*-cumenylbutyric acid monohydrate (III), and using ethyl acetate and *p*-acetylcumene we obtained  $\alpha$ , $\gamma$ -dioxo- $\gamma$ -*p*-cumenylbutyric acid (IX). Using appropriate chemical reactions, the product (I) is transformed into the following compounds: 2,3-di-(1-isopropylphenacyl)-chin-oxaline (II), 6-*p*-cumenyl-3-*p*-cumenoyl-3,5-dihydropyran-2,4-dione (IV), 2,6-di-*p*-cumenyl-1, 3, 5-pentatrione (VI). The derivative (VII) is ethylester of 3(5)-*p*-cumenyl-1(2,4-dinitrophenyl)-pyrazol-carboxylic acid (VIII). The product (IX) was identified as cumenyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-pyrazole (X) and the product (XI) as copper chelate of bis-(*p*-cumenoyl-acetone). Polyoxo compounds (I), (VI) and (IX) gave the same 1,5-di-(*p*-tolyl)-3-*p*-cumenoylphormazane (XII), which confirms the structures of these compounds. The derivative (XII) was identified as 2,3-di-(*p*-tolyl)-5-*p*-cumenoyl-tetrazole bromide (XIII).

Faculty of Technology,  
University of Zagreb,  
Pedagogical Academy,  
Petrinja

Received, June 19, 1972

LITERATURA:

1. Brömme, E., Claisen, L., Chem. Ber. **21**, 1134 (1888)
2. Hinsberg, O., Ann. **237**, 327–372 (1887)
3. Bryant, W. M. D., Smith, D. M., J. Am. Chem. Soc., **57**, 57 (1935)
4. Seaman, W., Woods, J. T., Massad, E. A., Anal. Chem. **19**, 341 (1947)
5. Wolf, L., Hening, H., Z. anorg. alg. Chem. 1–12, 341 (1965)
6. Balenović, K., Experientia **2**, 406 (1946)
7. Balenović, K., Munk, R., Arhiv za kemiju, **1–4**, 41 (1946)
8. Huning, S., Boes, O., Ann., **28**, 579 (1953)
9. Ried, W., Hillenbrand, H., Ann. **128**, 590 (1953)
10. Finar I. L., J. Chem. Soc., 1207 (1955)



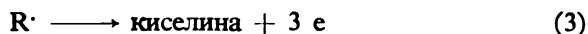
## БРЗИНА РЕАКЦИЈЕ ДЕХИДРОГЕНАЦИЈЕ ЕТАНОЛА НА ПЛАТИНСКОЈ ЕЛЕКТРОДИ

од

ВЕРЕ Ј. ДРАЖИЋ

При хемисорпцији многих органских једињења, па и алкохола, на платини и металима платинске групе, настаје и водоник. Ма да се присуство водоника на платини може протумачити и као секундарна појава у водоничној области потенцијала, примарно одређеним електрохемијском реакцијом алкохола<sup>(1)</sup>, неки су радови показали<sup>(2-7)</sup> да се многе органске супстанце, међу којима и етанол, дисоцијативно хемисорбују на површини електроде, при чему је један од продуката хемисорбовани водоник. Остало је спорно питање да ли је дисоцијативна хемисорпција један од сукцесивних ступњева и при електрооксидацији, или она, како неки аутори тврде<sup>(8,9)</sup>, само одређује стационарни потенцијал отвореног струјног кола, а да се процес електрооксидације одиграва неким другим механизмом.

На основу наших досадашњих кинетичких испитивања<sup>(10)</sup> показано је да електрохемијска оксидација алкохола прати линеарну тафеловску зависност потенцијала и логаритма густине струје са нагибом од око 120 mV у области потенцијала до око 0,75 V (сви потенцијали изражени су према водоничној електроди у истом раствору), када постиже максималну граничну вредност условљену вероватно пасивацијом електроде у тој области потенцијала. За област потенцијала до постизања овог максимума, реакциони механизам електрооксидације етанола на платини могао би да се прикаже следећом схемом:



у којој је даља електрохемијска оксидација радикала  $\text{R}\cdot$  спори ступањ реакције, а сама реакција (3) вероватно сложена реакција за чију анализу тренутно недостају експериментални подаци.

Процес успостављања стационарног потенцијала отвореног кола у раствору етанола, који износи око 0,3 V, условљен је брзином првог ступња процеса (реакција 1), тј. дехидрогенацијом и стварањем адсорбованог водоника, који затим брзо јонизацијом (једначина 2) оставља

електроди свој електрон и прелази у раствор као  $H^+$  јон. Овако ослобођени електрони негативирају електроду одређеном брзином, која зависи од брзине дехидрогенације и еквивалентног електричног капацитета електроде.

За мерење брзине дехидрогенације стога су коришћене криве негативирања потенцијала платине у раствору етанола, са неке вредности позитивније од потенцијала отвореног кола. Како се електродни потенцијал може негативирати и довођењем катодне струје из спољног електричног кола, брзина дехидрогенације изражена је вредношћу еквивалентне катодне струје. Упоређење овако изражене брзине дехидрогенације и брзине стационарног процеса електрооксидације алкохола, пружа одговор на питање да ли је процес дехидрогенације довољно брз да би се могао сматрати сукцесивним ступњем електрооксидације етанола.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У раду је коришћена електролитичка ћелија од пирекс стакла, која испуњава потребне услове за кинетичка мерења, са одвојеним деловима за радну, помоћну и референтну електроду, снабдевана пречишћеним азотом за обезбеђење неутралне атмосфере. Електрода је била полиран платински диск, уграђен у тефлонски држач, који је био део система за ротирање. Систем је био повезан са галваностатом сопствене производње са стабилизованим извором једносмерне струје, потенциостатом типа Wenking 61 RH и осцилоскопом типа Tektronix 643B, са чијег екрана су прелазни феномени фотографисани.

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Прелазне криве негативирања потенцијала у жељеном интервалу могу се добити на два начина.

Први начин је да се електрода потенциостатира на унапред задату позитивну вредност, затим се коло прекине и електроди дозволи да спонтано успоставља потенцијал отвореног кола. Брзина дехидрогенације добија се из брзине промене потенцијала као густина струје, потребна за пуњење еквивалентног капацитета електроде, чија вредност се мора посебно одредити у раствору основног електролита.

На други начин се по прекиду потенциостатирања електроде, њен потенцијал негативира уз константну катодну струју. Разлика у брзини промене потенцијала платине у присуству и одсуству етанола, потиче од процеса дехидрогенације.

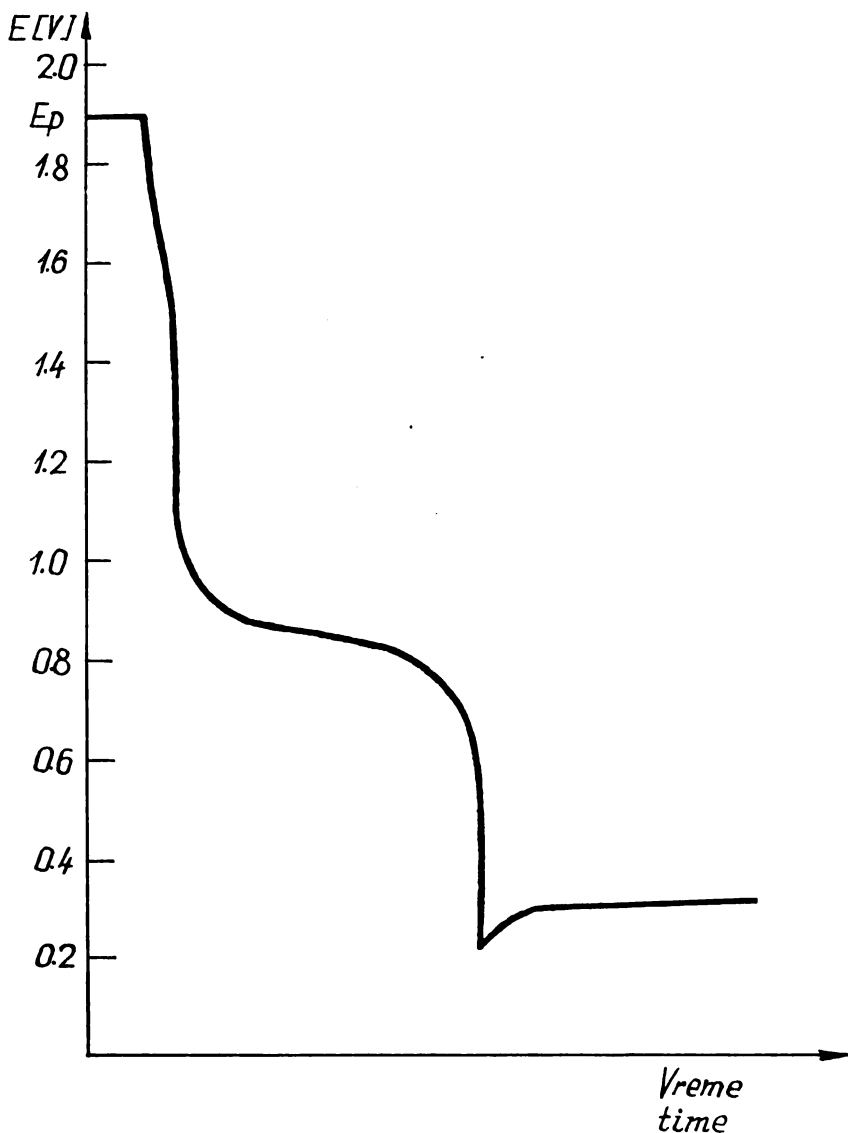
Када се, по првом начину, платинска електрода у раствору етанола потенциостатира на  $E_p = 1,9$  V и потенциостат затим искључи, успостављање потенцијала отвореног кола у општем случају изгледа као на сл. 1. После једног превоја на 1,7 V и таласа редукције оксида на око 0,9 V, потенцијал се нагло негативира и после једног минимума, успоставља стационарну вредност. Од нарочитог интереса за овај рад је област после редукције оксида до потенцијала отвореног кола, јер се у њој одиграва и процес електрооксидације етанола.

Густине струја  $i_{deh}$ , еквивалентне брзини дехидрогенације при појединим вредностима потенцијала, рачунате су по једначини:

$$i_{deh} = C \frac{dE}{dt} \quad (4)$$

где је  $dE/dt$  брзина промене потенцијала, а  $C$  капацитет електроде на чије се пуњење струја троши. Вредности  $C$ , у зависности од потенцијала електроде  $E$ , одређене су као количник из густине струје пуњења и нагиба галваностатских кривих пуњења у основном електролиту.

Вредности густина струје деhidрогенације, при промени потенцијала потенциостатирања електроде  $E_p$  и трајања потенциостатирања, са назначењем потенцијала  $E$  при којима су нагиби мерени, дате су у табели I.



Слика 1.

Општи облик криве успостављања стационарног потенцијала отвореног струјног кола на Pt у раствору етанола.

Figure 1.

General shape of the transient for the open circuit potential formation on Pt in ethanol solution.



Табела 1.

Услови мерења и брзине дехидрогенације при спонтаном успостављању стационарне потенцијала отвореног струјног кола

TABLE 1.

Measuring Conditions and Dehydrogenation rates during the spontaneous formation of the open circuit potential

Средина Medium	Почетни потенцијал Initial potential $E_p$ (V)	Потенцијал мерења Potential of measurement $E$ (V)	Време потенцијалостатирања Potentialostating time (sec)	Нагиб Slope V/sec	Капацитет Capacity ( $C \frac{\mu F}{cm^2}$ )	$i_{deh}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\frac{i_{deh}}{i_{max}}$
1N KOH + 0,5 N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH мирна Pt Stationary Pt	1,9	0,56	~ 0	0,21	840	0,18	
			2	0,15	"	0,13	
			4	0,06	"	0,06	
		0,43	~ 0	0,60	1050	0,63	
			2	0,19	"	0,20	
			4	0,21	"	0,22	
	0,66	0,66	~ 0	8,7	770	6,70	2,67
			2	5,5	"	4,25	
			10	5,2	"	4,0	
1N KOH + 0,5 N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ротирајућа Pt rotating Pt	1,9	0,63	0	0,75	780	0,68	
			2	0,46	"	0,36	
			4	0,30	"	0,23	
	0,76	0,58	~ 0	1,5	820	1,23	1,95
			2	1,3	"	1,07	
			10	1,22	"	1,0	
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH мирна Pt stationary Pt	1,9	0,51	~ 0	2,17	900	1,95	
			2	1,62	"	1,46	
			4	0,65	"	0,59	
	0,54	0,54	~ 0	5,4	806	4,65	0,48
			2	5,2	"	4,47	
			10	4,9	"	4,2	
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ротирајућа Pt rotating Pt	1,9	0,45	~ 0	2,0	1000	2,0	
			2	2,0	"	2,0	
	0,54	0,54	~ 0	6,5	860	5,6	0,89
			2	6	"	5,15	
			10	5	"	4,3	
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1N HCOOH мирна Pt stationary Pt	1,9	0,41	~ 0	6,5	1100	7,1	1,78
			2	5,4	"	5,9	
			4	5,4	"	5,9	
	0,64	0,60	~ 0	5,2	810	4,2	1,05
			4	5,2	"	4,2	
			10	5,2	"	4,2	

Исте величине мерене су и у раствору мравље киселине, при чијој се електрооксидацији дехидрогенација сматра брзим процесом<sup>(11)</sup>.

Добијене вредности за  $i_{деп}$  под разним условима, показују велику осетљивост електроде на присуство оксида и органских продуката, насталих редукцијом оксида органском супстанцом. Стога је активност електроде за процес дехидрогенације мала у оксидној области и непосредно по редукцији оксида, јер електрода ту још садржи органске продукте који се споро десорбују.

У случају мравље киселине, продукт њене оксидације,  $CO_2$ , одлази са електроде, па је ту ефекат тровања незнатан.

Од вредности у табели I за поређење су реалније оне, мерене на електродама које су са потенцијала отвореног кола потенциостатирани на вредност где се електрода не оксидише (до 0,8 V). Овакве вредности, при врло кратком потенциостатирању, одговарају условима мерења поларизационих карактеристика електроде при оксидацији. Поларизационе карактеристика електрооксидације на истој електроди и при одговарајућим условима приказане су у табели II.

ТАБЕЛА II.

*Нагиби Тафелових њравих и граничне струје оксидације за мрављу киселину и етанол*

TABLE 2.

*Tafel slopes and limiting currents for formic acid and ethanol electroxidation*

Средина Medium	Електрода Electrode	Тафелов нагиб Tafel slope (mV)	Гранична струја Limiting current (mA/cm <sup>2</sup> )
1N HCOOH + 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	мирна Pt stationary Pt	139	4
1N KOH + 0,5M C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	мирна Pt stationary Pt	108	2,51
1N KOH + 0,5N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ротирајућа Pt rotating Pt	121	0,63
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	мирна Pt stationary Pt	125	9,8
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ротирајућа Pt rotating Pt	125	6,3

У последњој колони табеле I израчунат је однос густине струје дехидрогенације и граничне струје електрооксидације етанола у одговарајућем раствору и условима дифузије. Потребно је напоменути да електрооксидација иде уз измену четири електрона, док дехидрогенацију прати вероватно измена једног<sup>(2)</sup> или два<sup>(7)</sup>, те је за реално упоређење овај количник потребно учетворостружити или удвостружити.

Овако коригован однос, који је готово увек већи од јединице и при максималној струји оксидације, показује да је брзина дехидрогенације довољно велика да би могла да представља први ступањ оксидације етанола по предложеном реакционом механизму (једначине (1)—(3)).

Када се негативирање потенцијала врши по другој методи, при једновременом протицању катодне струје густине  $i_k$ , у раствору етанола или мравље киселине и у раствору основног електролита, брзина дехидрогенације, чији је струјни еквивалент  $i_{deh}$ , може се изразити као допринос процеса дехидрогенације брзини промене потенцијала. Вредност  $i_{deh}$  се може експлицитно изразити из биланса потребне количине катодне струје за промену потенцијала између истих вредности, у раствору органске супстанце и у раствору основног електролита, при чему се добија израз:

$$i_{deh} = i_k \frac{t_{oe} - t_{org}}{t_{org}} \quad (5)$$

Овде су  $t_{oe}$  и  $t_{org}$  времена промене потенцијала између две одређене вредности у раствору основног електролита и у раствору органске супстанце, при чему се  $i_{deh}$  може сматрати средњом вредношћу брзине дехидрогенације између те две вредности потенцијала.

Вредности брзина дехидрогенације израчунате су из података са одговарајућих осцилоскопских снимака. Изглед кривих промене потенцијала, снимљених на осцилоскопском екрану у 1N KOH + 0,5 N C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH раствору и у раствору 1N KOH, са мирном платинском електродом, приказан је на сл. 2. и 3., за две различите области потенцијала.

Вредности густина струје  $i_{deh}$  израчунатих по једначини (5), за испитиване системе, дате су у табели III.

ТАБЕЛА III.

*Брзине дехидрогенације мерене уз проицање катодне струје*

TABLE 3.

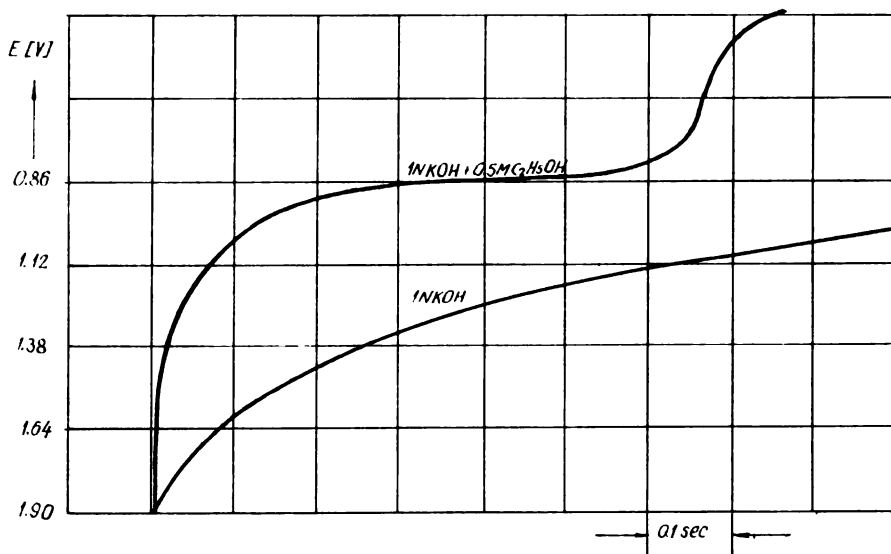
*Dehydrogenation rates measured while cathodic current was flowing*

Средина Medium	Област потенцијала Potential range (V)	$i_{deh}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i_{deh}/i_{max}$
1N KOH + 0,5N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH мирна електрода stationary electrode ( $i_{max} = 2,5$ mA/cm <sup>2</sup> )	0,66–0,40	9,7	3,6–7,1
	0,40–0,27	9	
	0,27–0,14	9	
	0,14–0,12	17,8	
1N KOH + 0,5N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ротирајућа електрода rotating electrode ( $i_{max} = 0,63$ mA/cm <sup>2</sup> )	0,76–0,63	24	40–120
	0,63–0,57	48,5	
	0,57–0,50	76	
	0,50–0,44	76	
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1N HCOOH мирна електрода stationary electrode	0,66–0,40	49	6,5–12
	0,40–0,34	25,7	
	0,34–0,26	40	

У последњој колони ове табеле дат је однос густина струје дехидрогенације и граничних струја електрооксидације ових система.

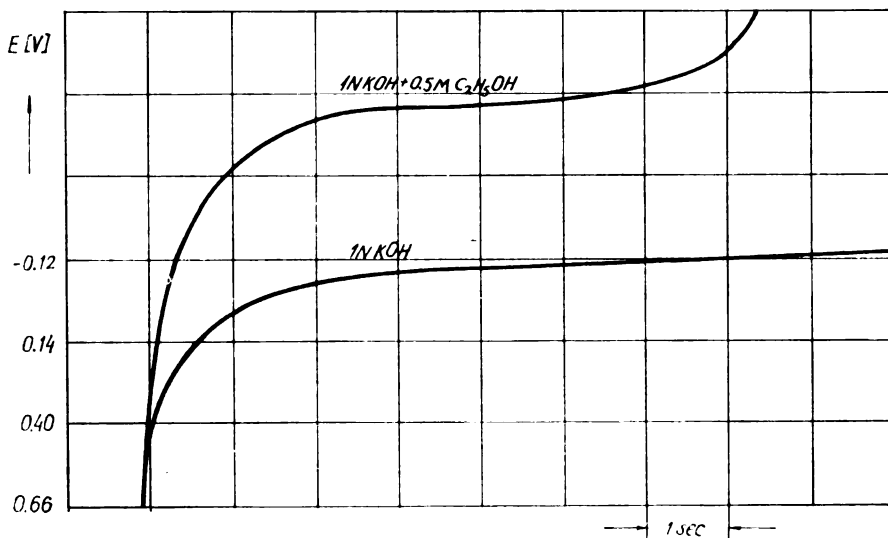
Струје дехидрогенације, добијене уз протицање катодне струје ( $i_k = 4,8$  mA/cm<sup>2</sup>) много су веће, јер се платински оксид редукује овом струјом, а не етанолом, при чему на површини електроде не заостају органски интермедијари, те је она много

мање затрована. Код мравље киселине, где главни органски продукт реакције напушта електроду, резултати мерења по првом и другом начину, дају много сличније вредности.



Слика 2. Figure

Промена потенцијала Pt електроде при  $i_k = 4,8 \text{ mA/cm}^2$ . Регистравање почето од 1,9 V  
 The change in the potential of Pt electrode at  $i_{cat} = 4.8 \text{ mA/cm}^2$ . Recording started at 1.9 V



Слика 3. Figure

Промена потенцијала Pt електроде при  $i_k = 4,8 \text{ mA/cm}^2$ . Регистравање почето од 0,66 V  
 The change in the potential of Pt electrode at  $i_{cat} = 4.8 \text{ mA/cm}^2$ . Recording started at 0.66 V.

На основу изложених резултата може се закључити да је дехидрогенација етанола, као и мравље киселине, у стационарном стању процеса њихове електрохемијске оксидације, бржи процес од оксидације њихових органских радикала, и да је врло вероватно да она као сукцесиван ступањ учествује у реакционом механизму процеса оксидације, као што наш модел механизма претпоставља.

## ИЗВОД

Да би се показало да ли је реакција дехидрогенације довољно брза да би учествовала као сукцесивни ступањ у току процеса електрооксидације етанола, одређене су брзине дехидрогенације етанола на платинским електродама. Одређивања су вршена или из прелазних кривих потенцијала при спонтаном успостављању стационарног потенцијала отвореног струјног кола, или упоређењем прелазних кривих потенцијала у интервалу потенцијала 0,8—0,5 V, добијених у току галваностатског катодног пулса, у присуству и одсуству етанола у раствору.

Упоређењем максималних брзина електрооксидације (граничних струја) са одређеним брзинама дехидрогенације у истој средини (киселој или алкалној), закључено је да је ступањ дехидрогенације довољно брз и да може бити сукцесивни ступањ у току електрооксидације етанола.

Технолошко-металуршки факултет  
Београд

Примљено 10. фебруара 1973

## SUMMARY

### THE RATE OF DEHYDROGENATION OF ETHANOL AT PLATINUM ELECTRODE

by

VERA J. DRAŽIĆ

In order to find out whether the dehydrogenation step is fast enough to take part in the overall reaction of electrochemical oxidation, the rates of ethanol dehydrogenation at platinum electrodes were determined. They were evaluated either from the potential transients during the spontaneous formation of the open circuit potentials, or by comparison of the potential transients in the same potential region (0.8—0.5 V) obtained under the cathodic galvanostatic pulses in the presence and in the absence of ethanol in the electrolyte.

A comparison of the highest possible electrooxidation rates (limiting currents) with the evaluated dehydrogenation rates in the same media (acid or alkaline) leads to the conclusion that the dehydrogenation process is fast enough to be a step in the consecutive reaction mechanism of ethanol electrooxidation.

Faculty of Technology and  
Metallurgy, Beograd

Received February 10, 1973

## LITERATURA

1. *Боїдановский Г. А., Шлыгин А. И.*, Ж. физ. химии, **31**, 2428 (1957)
2. *Фрумкин А. Н., Подловченко Б. И.*, Докл. АН СССР, **150**, 349 (1963)
3. *Подловченко Б. И., Пейриш О. А., Фрумкин А. Н.*, Докл. АН СССР, **153**, 379 (1963)
4. *Дражић Д., Дражић В.*, Саопштење на 15. саст. СІТСЕ, Лондон, 1964
5. *Dražić D. M., Dražić, V.*, Electrochim. Acta **11**, 1235 (1966).
6. *Podlovchenko B. I., Petry O. A., Frumkin A. N. and Hira Lal, J.* Electroanal. Chem. **11**, 12, (1966).
7. *Николаев И., Янчук Б., Бескорованая С. С., Васильев Ю. Б., Баїоцкић В. С.*, Электрoхимия, **6**, 597 (1970)
8. *Munson A. R.*, J. Electrochem. Soc., **111**, 372 (1964).
9. *Breiter M. W.*, Electrochemical Processes in Fuel Cells, Springer Verlag, New York, 1969, str. 168–171.
10. *Дражић В. Ј., Дражић Д. М.*, Гласник Хем. друштва Београд, **32**, 37 (1967)
11. *Schuldiner S., Piersma B.*, Journ. of Catalysis, **13**, 413 (1969).



## КОНДУКТОМЕТРИЈСКО ОДРЕЂИВАЊЕ НЕКИХ КАЛЦИЈУМОВИХ СОЛИ ОРГАНСКИХ КИСЕЛИНА

од

КОСТЕ И. НИКОЛИЋА, НАДЕЖДЕ Р. СВЕЂЕНСКИ  
и РАДОМИРА Б. ПОПОВИЋА

За одређивање калцијумових соли органских једињења постоји велики број метода. У фармакопејама најчешће се наводе поступци комплексометрије, ацидиметрије, перманганометрије и гравиметрије.

Кондуктометријска титрација са успехом се употребљава за одређивање многих једињења. Овим поступком се добијају веома тачни резултати, а извођење је једноставно и брзо. Ради тога је приступљено разради поступка за примену кондуктометријске методе у испитивању садржаја калцијумових соли неких органских киселина. Претходна испитивања, извршена под одређеним условима, показала су да при титрацији раствора ових једињења са хлороводоничном киселином настају промене у проводљивости које дају такав тип кондуктометријске титрационе криве из које је могуће репродуктивно добијање завршне тачке титрације. Стога је овај поступак коришћен за одређивање: калцијум-ацетата, калцијум-бромид-лактобионата, калцијум-глицерино-фосфата, калцијум-глуконата, калцијум-глукохептоната, калцијум-лактата, калцијум-пантотената и Calcihept ампула.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### *Апаратура:*

За извођење кондуктометријске титрације употребљаван је кондуктометар CDM 2e „Радиометер“ са електродом CDC 104 чији је капацитет 1 cm. Мерења су извођена на собној температури.

#### *Реаџенси:*

- Етанол, апсолутни
- Хлороводонична киселина, 0,1 N раствор.

#### *Поступак одређивања:*

Пре одређивања, све испитиване супстанције, ради одстрањивања влаге, сушене су на одређеној температури до константне тежине. Сушење је извођено на температурама наведеним у фармакопејским прописима.

У зависности од услова извођења кондуктометријске анализе, титрација се изводи у воденом или етанолном раствору. За одређивање калцијум-бромид-лактобионата, калцијум-глицерино-фосфата, калцијум-



-глюконата, калцијум-глукохептоната и калцијум-лактата припремани су 0,1% водени раствори. Етанолни раствор исте концентрације, који служи за одређивање калцијум-ацетата и калцијум-пантотената, добија се растварањем 0,1 g супстанције у 0,5 ml воде, а затим допуни апсолутним етанолом до 100 ml. Титрација се изводи тако што се 10,0 ml одговарајућег раствора пренесе у посуду за титрирање, дода 20 ml воде или апсолутног етанола, ако се ради са етанолним раствором. Затим се у раствор уроне платинске електроде. Титрација се врши са 0,1 N хлороводоничном киселином, која се додаје по 0,1 ml, уз стално мешање течности магнетном мешалицом. При сваком додавању титранта мери се проводљивост раствора.

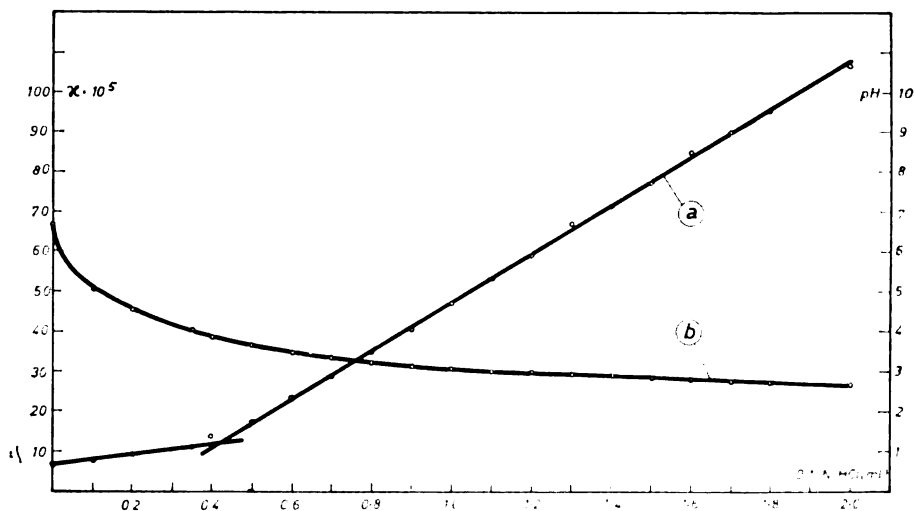
Анализа Calcihept ампула вршена је истим поступком као и калцијум-глукохептоната, који је активни принцип овог препарата. Упоредо са кондуктометријском титрацијом извођено је и комплексометријско одређивање према прописима фармакопеја (1,2).

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати кондуктометријског и комплексометријског одређивања приказани су у табlici I.

Већа одступања од узете количине јављају се код калцијум-глицеринфосфата. Ово је последица степена чистоће супстанције, на шта указују и резултати одређивања комплексометријском титрацијом.

На слици 1 приказана је кондуктометријска титрациона крива, карактеристична за све испитиване соли и Calcihept ампуле.



Слика 1. Figure

Титрацијска крива калцијум-глукохептоната са 0,1 N хлороводоничном киселином

The titration curve of Calcium-Glucoheptonate with a 0.1 N hydrochloric acid.

ТАБЛИЦА I — TABLE I

Титрирана супстанција Substance titrated	Узета коли- чина Taken amount mg	Број титра- ција No. of titration	Нађена количина — Amount found	
			Кондуктомет- ријска титрација Conductometric titration mg	Комплексомет- ријска титрација Complexometric titration mg
Калцијум-ацетат Calcium Acetate $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ "Merck" purum	10	7	$9,96 \pm 0,01$	$9,96 \pm 0,01^*$
Калцијум-бромид- -лактобионат Calcium Bromolactobionate $(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_2 \cdot \text{CaBr}_2$ "Sandoz" p.a.	10	7	$10,01 \pm 0,01$	$10,01 \pm 0,01$
Калцијум-глицерино- фосфат Calcium Glycerophosphate $(\text{HOCH})_2\text{CHPO}_3\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "Merck" purum	10	7	$9,85 \pm 0,01$	$9,86 \pm 0,01$
Калцијум-глуконат Calcium Gluconate $\text{Ca}[\text{HOCH}(\text{CHOH})_4\text{COO}]_2$ "Carlo Erba" puriss. p.i.	10	7	$10,00 \pm 0,01$	$10,00 \pm 0,01$
Калцијум-глукохептонат Calcium Glucoheptonate $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_2$ "Fluka", puriss. p.i.	10	7	$10,05 \pm 0,01$	$10,05 \pm 0,01$
Калцијум-лактат Calcium Lactate $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHONCOO})_2$ "Fluka", purum	10	7	$10,03 \pm 0,01$	$10,03 \pm 0,01$
Калцијум-пантотенат Calcium Pantothenate $[\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHONCO} -$ $- \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Ca}$ "Merck", p.a.	10	7	$10,07 \pm 0,01$	$10,07 \pm 0,01$
Калцихефт ампуле 10%, „Лек“ Calcihept ampoules 10%, „Lek“	10	7	$10,03 \pm 0,01$	$10,03 \pm 0,01$

\* Стандардна девијација средине — Standard deviation of the mean.

До завршне тачке титрације проводљивост раствора врло мало расте. Додатком хлороводоничне киселине у вишку проводљивост нагло расте, јер је удео брзих водоникових јона у провођењу знатно већи од осталих јона у раствору. На ово указује и крива *b* на слици 1, која приказује зависност рН раствора у функцији броја додатих *ml* титранта. Њен облик сасвим одговара понашању кондуктометријске титрационе криве.

Калцијум-ацетат и калцијум-пантотенат титрирани су у етанолном раствору, пошто настале промене у проводљивости воденог раствора нису давале титрациону криву жељеног облика. У етанолном раствору титрациона крива је тако формирана, да је омогућено непродуктивно добијање тачних резултата и њен облик је потпуно исти као и код водених раствора других испитиваних соли. Угао који склапају титрационе криве добијене у воденим и етанолним растворима омогућава репродуктивно одређивање завршне тачке титрације при чему су добијени сасвим задовољавајући резултати.

### ИЗВОД

Кондуктометријском методом је могуће брзо одређивање калцијум-ових соли органских киселина. Добијени резултати показују да се ова метода може применити са великом тачношћу.

За извођење титрације употребљаван је кондуктометар CDM 2e „Radiometer“ са електродама CDC 104.

Све испитиване супстанције су сушене до константне тежине. Као титрант употребљаван је 0,1 N раствор хлороводоничне киселине. За кондуктометријску титрацију узимано је 10 ml воденог раствора испитиване супстанције и додавано 20 ml дестиловане воде. Код одређивања калцијум-ацетата и калцијум-пантотената употребљаван је, уместо воденог, етанолни раствор.

Институт за физичку хемију,  
Фармацеутски факултет,  
Београд  
Војномедицинска Академија,  
Апотека, Београд

Примљено 6. марта 1973.

### SUMMARY

#### CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF SOME CALCIUM SALTS OF ORGANIC ACIDS

by

KOSTA I. NIKOLIĆ, NADEŽDA R. SVEĆENSKI and RADOMIR B. POPOVIĆ

The conductometric method makes it possible to determine quickly calcium salts of organic acids. The results obtained show that the method can yield a high accuracy of determination.

A conductometer of the type CDM 2e "Radiometer" with CDC 104 electrodes was used for the titration.

All the substances investigated were dried to a constant weight. A 0.1 N hydrochloric acid solution was used as titrant. For conductometric titration 10 ml of aqueous solution of the substance investigated were used, and 20 ml of distilled water were added each time. To determine calcium acetate and calcium pantothenate an ethanol solution was used instead of an aqueous one.

Institute of Physical Chemistry,  
Faculty of Pharmacy,  
Belgrade  
The Pharmacy,  
Military Medical Academy,  
Belgrade

Received March 6, 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pharmacopoeia Jugoslavica, Editio tertia, Beograd, 1972.
2. The Pharmacopoeia of the United States of America, Eighteenth Revision, Bethesda, Md., 1970.



BELEŠKA – NOTE

CARBON ISOTOPE EFFECTS IN THE PREDISSOCIATION  
SPECTRUM OF PHOSGENE

by

ZORKA B. VUKMIROVIĆ and SLOBODAN V. RIBNIKAR

One of the first spectra of polyatomic molecules to be analyzed was the spectrum of phosgene in the near ultra-violet. Henri and Howell (1) have detected some 263 bands between 305 and 238 *nm* which could be fitted into a vibrational scheme. These bands are getting increasingly diffuse when going towards shorter wavelengths. This is a characteristic of the phenomenon which Henri (2) has earlier named predissociation. The above authors established that predissociation begins at 270 *nm*.

Later, Giddings and Innes (3) have rephotographed the phosgene spectrum over a wide temperature range, with a higher resolving power. They have confirmed most of the previous findings. Their vibrational analysis pointed out an alteration in the molecular symmetry in excited states, i.e. the loss of the planar symmetry of the molecule. A detailed analysis of the 297 *nm* absorption band system of phosgene has recently been carried out by Moule and Foo (4).

Since the electronic transitions in the region of predissociation are very sensitive to isotopic substitution (5), and since phosgene has an altered molecular symmetry in its excited states, an isotopic substitution of the carbon atom is expected to yield detectable changes in its spectrum. A recording of a spectrum of phosgene-<sup>13</sup>C was therefore undertaken.

Labeled barium carbonate (a product of the 20th Century Electronics, Ltd., England) was first converted into carbon dioxide using the method of melting with lead chloride (6). The carbon dioxide was reduced to monoxide in a zinc furnace at 405 ± 5°C (7). For the synthesis of phosgene, anhydrous gold chloride was first prepared by the action of dry chlorine on a gold foil at 200°C. At 100° AuCl<sub>3</sub> releases very pure chlorine which reacts rapidly with carbon monoxide. The reaction was stopped before all the carbon monoxide was consumed. The middle fraction of the product was further used. A mass spectrometric analysis of the labeled phosgene, converted into carbon dioxide, showed a <sup>13</sup>C content of 52.2 ± 0.1%.

Phosgene of natural <sup>13</sup>C abundance (1.1%) was obtained from a commercial cylinder. It was distilled in a low temperature packed column of high efficiency. Judging from its vapor pressure, the maximum amount

Fig 1.  
The near ultraviolet absorption spectrum  
of phosgene-<sup>13</sup>C.



of impurities could not exceed 0.2%. The infrared spectra of both the normal and enriched samples did not show any detectable impurities, particularly not carbon dioxide.

The near ultraviolet spectrum was recorded with a Beckman DK-1A recording spectrophotometer. The narrowest slit program was used, with a recording with 3 *nm/cm/min*. The temperature of the samples was always close to 30°C. Quartz cells, adapted for vacuum connection, of thicknesses from 0.5 to 10 *cm*, were used.

The recorded spectra of natural isotopic phosgene are given in Figure 1. The spectrum denoted by 1 is in complete agreement with that obtained by Moule and Foo (4). The bands recorded in the region between 285 and 300 *nm* (curve 3, Fig. 1), obtained with a larger absorbing path, completely correspond to the spectrum due to Giddings and Innes (3).

Figure 2 shows the spectra of "pure"  $^{13}\text{COCl}_2$ . They were obtained by careful compensation of the  $^{12}\text{COCl}_2$  spectrum in the labeled mixture by natural phosgene in the reference beam. Two samples of enriched phosgene in a 10 *cm* cell, at 78 and 115 *Torr*, were compensated with natural abundance phosgene at 38 and 55 *Torr*, respectively.

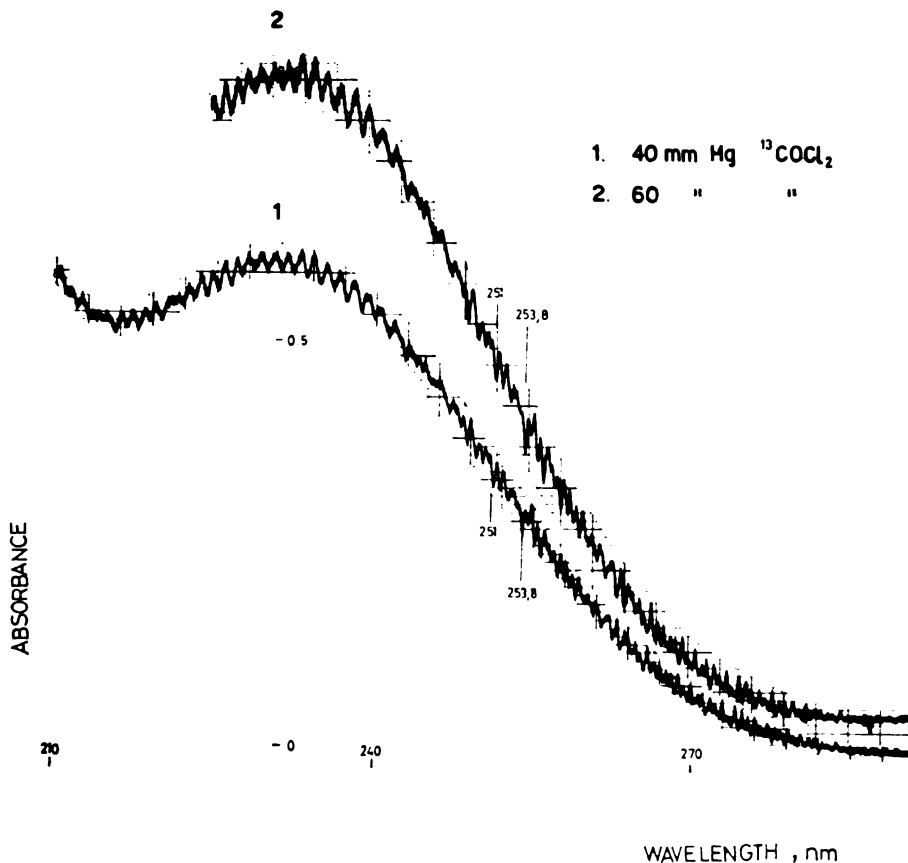


Fig. 2. The near ultraviolet absorption spectrum of phosgene- $^{13}\text{C}$ .



The effect of isotopic substitution is very conspicuous. Due to the general shift in the vibrational structure above  $243\text{ nm}$ , at a wavelength close to the mercury resonance emission line at  $253.7\text{ nm}$  (used frequently for photodissociation experiments), the molecule  $^{12}\text{COCl}_2$  shows a sharp maximum (at  $253.8\text{ nm}$ ), whereas  $^{13}\text{COCl}_2$ , at the same wavelength, has a pronounced minimum. The over-all absorption coefficient in this general region has a smaller value for the heavier isotopic species.

Boris Kidrič Institute, Belgrade, and  
Faculty of Science, University of Belgrade

Received January 22, 1973

## ИЗВОД

### ИЗОТОПСКИ ЕФЕКТИ УГЉЕНИКА У СПЕКТРУ ПРЕДИСОЦИЈАЦИЈЕ ФОЗГЕНА

ОД

ЗОРКЕ Б. ВУКМИРОВИЋ И СЛОБОДАНА В. РИБНИКАРА

Снимљени су спектри фозгена- $^{12}\text{C}$  и фозгена- $^{13}\text{C}$  у области од 200 до 300 nm. Запажено је изразито померање у вибрационој финој структури у области изнад 239 nm. На таласној дужини веома блиској живиној емисионој линији 253.7 nm, код молекула  $^{12}\text{COCl}_2$  запажа се оштар максимум, док молекула  $^{13}\text{COCl}_2$  овде има изразит минимум.

Институт „Борис Кидрич“, Београд — Винча и  
Природно-математички факултет, Београд

Примљено 22. јануара 1973.

#### REFERENCES

1. *Henri, V. and Howell, O. R.*, Proc. Roy. Soc. London, **A128**, 178 (1930).
2. *Henri, V.*, Compt. Rend., **177**, 1037 (1923).
3. *Giddings, L. E. and Innes, K. K.*, J. Mol. Spectry., **8**, 328 (1962).
4. *Moule, D. C. and Foo, P. D.*, J. Chem. Phys. **55**, 1262 (1971).
5. *Simons, J. P.*, *Photochemistry and Spectroscopy*, Wiley-Interscience Publ., London 1971, pp. 165–161.
6. *Zwiebel, N., Turkevich, J. and Miller, W. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 376 (1949)
7. *Huston, J. L. and Norris, T. H.*, *ibid.* **70**, 1968 (1948).

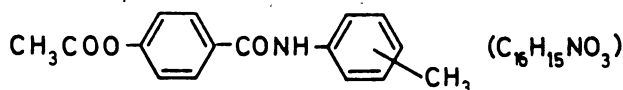
BELEŠKA — NOTE

ÜBER *p*-HYDROXY-THIOBENZOESÄURE-TOLUIDIDE

MIROSLAVA M. JANČEVSKA und VASILKA D. PRISAĀANEC

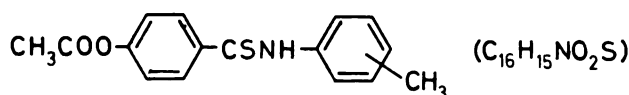
Zur Bestätigung der früheren Resultate über die Schwefelung der Aromatischen und Heteroaromatischen Oxycarbonsäureaniliden<sup>(1-3)</sup>, wenn vorher die Hydroxylgruppe durch Acetylieren geschützt wird, wurden die Darstellungen von *p*-Hydroxybenz (*o*, *m*, *p*)-thiotoluidide (Tabelle III) durchgeführt.

TABELLE I  
*p*-Acetoxybenz-Toluidide



No	CH <sub>3</sub>	Ausbeute %	Schmp. °C (unkorr.)	Analyse: Ber./Gef.		
				%C	%H	%N
I	ortho	93	130 – 131	71,36 71,06	5,61 5,81	5,21 5,30
II	meta	95	98 – 99	71,36 71,12	5,61 5,58	5,21 5,25
III	para <sup>8</sup>	94	174 – 175	71,36 71,20	5,61 5,63	5,21 5,20

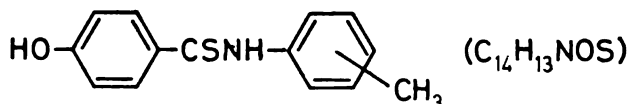
TABELLE II  
*p*-Acetoxybenz-Thiotoluidide



No	CH <sub>3</sub>	Ausbeute %	Schmp. °C (unkorr.)	Analyse: Ber./Gef.		
				C%	%H	%N
IV	ortho	97	119 – 120	67,42 67,48	5,31 5,22	4,92 4,75
V	meta	96	110 – 111	67,42 67,43	5,31 5,64	4,92 4,80
VI	para	94	153 – 154	67,42 67,35	5,31 5,30	4,92 4,85

Die Schwefelung von Aniliden (Tabelle I) mit Phosphorpentasulfid wurde in trockenen Lösungsmitteln (Dioxan, Pyridin)<sup>(4,5)</sup>, nach der vorherigen Blockierung der freien Hydroxylgruppe, überführt. Die freie Hydroxylgruppe wurde mit verschiedenen Gruppen (Acetyl, Carbobenzoxy, Carboxy) blockiert und nach zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass die Acetylgruppe die wirksamste ist.

TABELLE III  
*p*-Hydroxybenz-Thiotoluidide



No	CH <sub>3</sub>	Ausbeute %	Schmp. °C (unkorr.)	Analyse: Ber./Gef.		
				%C	%H	%N
VII	ortho	98	159–160	69,19	5,39	5,67
				69,31	5,51	5,55
VIII	meta	97	72–73	69,19	5,39	5,76
				68,98	5,26	5,79
IX	para	97	190–191	69,19	5,39	5,76
				69,14	5,56	5,72

Nach der ausgeführten Schwefelung (Tabelle II) wurde durch Erwärmen mit wässriger Natronlauge (1N NaOH) die Acetylgruppe leicht abgespalten und die Hydroxybenzthiotoluidide (Tabelle III) erfolgreich dargestellt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### *p*-Acetoxybenz-(ortho, meta, para)-Toluidide (I–III)

In eine Pyridin Lösung von 5,35 g (0,05 Mol) ortho- bzw. meta- bzw. para-Toluidin wurde in Laufe von 30–40 Minuten tropfenweise 9,93 g (0,05 Mol) *p*-acetoxybenzoylchlorid<sup>(6,7)</sup> zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde, nach Beendigung der Reaktion, ins Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene rohe Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Nadeln (Tabelle I).

##### *p*-Acetoxybenz-(ortho, meta, para)-Thiotoluidide (IV–VI)

Zu einer warmen Lösung von 2,7 g (0,01 Mol) Toluidid (I–III) in 10 ml trockenem Pyridin bzw. Dioxan wurde 2,22 g (0,01 Mol) Phosphorpentasulfid portionsweise zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 20–40 Minuten zu gelindem Sieden erhitzt. Die Farbe des Gemisches ändert sich von gelb bis dunkel rot. Danach wurde es in 200 ml Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Rohprodukt erstarrte alsbald zu einer braunen Kristallmasse, die abgeaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Die weitere Reinigung konnte durch Umkristallisieren aus Äthanol durchgeführt werden (gelbe Kristalle).

*p*-Hydroxybenz-(ortho, meta, para)-Thiitoluide (VII—IX)

Das Gemisch von Thiitoluidid (IV—VI) und 12 ml 1N wässriger NaOH wurde im Wasserbad 15 Minuten auf 80—90° erwärmt. Die gebildete gelbe Lösung wurde filtriert und nach Abkühlen mit 1N HCl bis pH 3—4 angesäuert. Der ausgeschiedene Hydroxyderivat wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Er wurde aus Äthanol umkristallisiert (gelbe Kristalle).

Chemisches Institut der Naturwissenschaftlich-  
-Mathematischen Fakultät, Universität Skopje,  
Macedonien, Jugoslawien

Eingegangen den 10 November 1971

## ИЗВОД

О ТОЛУИДИДИМА *p*-ХИДРОКСИТИБЕНЗОЕВЕ КИСЕЛИНЕ

МИРОСЛАВА М. ЈАНЧЕВСКА и ВАСИЛКА Д. ПРИСАЋАНЕЦ

Из орто-, мета-, и пара-толуидида *p*-ацетоксибензоеве киселине (Табела I) могу се, погодном обрадом са фосфорпентасулфидом у сухом пиридину или диоксану, припремити одговарајући ацетокси-тиоамиди (Табела II). Хидролизом (са 1N NaOH) из једињења (Табела II) добивени су тражени хидрокси-бензтиотолуидиди (Табела III) у добром приносу.

Хемијски институт,  
Природно-математички факултет  
Скопје

Примљено 10. новембра 1971.

## LITERATUR

1. Jančevska M., Jakopčić K. und Mahn V., Croat. Chem. Acta **37**, 67 (1965).
2. Jančevska M. und Prisačanez B., Гог. зборник на ПМФ-Скопје **17—18**, 131 (1966—1967).
3. Jančevska M., Bull. Soc. chim. Beograd **31**, 149 (1966).
4. Klingsberg E. and Pappa D., J. Am. Chem. Soc. **73**, 4988 (1951).
5. Hurd R. und De La Mater G., Chem Rev.. **61**, 45 (1961).
6. Fischer E., Ber. **52**, 73 (1919).
7. Kaufmann A. und Luterbacher A., Ber. **42**, 3483 (1909).
8. Anschütz R., Ann. **442**, 39 (1922).



## УПУТСТВА АУТОРИМА

### ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне научне радове, белешке, претходна саопштења и рецензије књига

*Оригинални научни радови* садрже резултате оригиналних истраживања који нису објављени а треба да буду написани тако да се наведени експерименти могу репродуковати. Радови се шаљу на рецензију, а прихватање рада обавезује ауторе да исте резултате неће објавити на другом месту.

*Белешке* садрже резултате краћих, али довршених истраживања или приказују сопствена оригинална искуства из лабораторијске праксе (методике, апаратуре и слично). Обим белешке не треба да пређе 500 речи.

*Претходна саопштења* треба да садрже оригиналне научне информације чији карактер захтева брзо објављивање и не треба да буду дужа од 1000 речи.

**Сви радови морају садржати извесан позитиван резултат и представљати научну новост.**

#### Опште напомене

Рад може бити писан на српскохрватском или неком од следећих страних језика: енглеском, француском, немачком или руском. *Ауторима се препоручује да подносе радове писане на страном језику*, с обзиром да се такви радови у целини објављују и у зборнику *Collectanea Chemica Yugoslavica*, док се радови на нашем језику приказују у овом зборнику само изводом на страном језику.

Рад који аутори поднесу редакцији треба да је написан у најкраћем могућем облику, а да при томе буде јасан. У уводном делу треба дати само најнужнији преглед ранијих истраживања и објаснити сврху рада. *Опширни приказ претходних радова на основу литературе* неће се прихватити. Нарочиту пажњу треба посветити прецизном и јасном изношењу експерименталних података. Познате методике и технике треба означити именом и литературним цитатом.

Сваки рад мора имати кратак извод на језику на којем је писан; ако је рад писан на нашем језику мора имати још и извод на једном од раније наведених страних језика, а ако је писан на страном језику мора имати још и извод на нашем језику. Извод треба да садржи сврху рада, значајне податке и закључке; не треба да садржи више од 150 речи.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама. Аутори добијају бесплатно 40 посебних отисака свога рада.

*Радови који по техничкој опреми и начину излагања не одговарају стилу радова који се објављују у Гласнику, биће враћени аутору на пре раду.* Стога се ауторима скреће пажња да се при писању радова придржавају следећег упутства:

#### Опрема рукописа

Рукопис мора бити достављен Редакцији у *два примерка*, писана машином са чистим словима, са двоструким проредом, на једној страни папира формата А<sub>4</sub> и са маргином од 3 cm са сваке стране. При куцању не треба

користити косе црте као заграде. Оригинал рукописа треба да садржи све слике, дијаграме и таблице, које треба приложити на посебним листовима на крају рукописа, а у тексту треба означити само њихово приближно место. Резултати се могу приказати или сликом или таблицом. Исти резултат не може се приказивати на оба начина. Не прихвата се репродуковање слика и таблица из других радова. Стране рукописа треба нумерисати. Нарочиту пажњу треба посветити номенклатури и терминологији, које треба да буду у складу са препорукама Интернационалне уније за чисту и примењену хемију. Скраћенице и симболе треба објаснити при првој употреби у тексту. Спектри (IR, UV, NMR), хроматограми и сл. неће се објављивати, уколико им је једина сврха допунско карактерисање јединица. У наслову рада треба да буду исписана имена и средње слово аутора, а наслов ако је икако могуће не треба да садржи симболе и формуле.

После српскохрватског текста ставља се пун назив институције у којој је рад урађен, на српскохрватском, а после страног текста, на одговарајућем страном језику.

Извод на страном језику мора да има преведен наслов рада и пуна имена аутора, и на крају назив институције; исто важи и за извод на нашем језику, који стоји уз рад писан на страном језику.

Целокупан текст у таблицама и легендама уз слике треба сем на српскохрватском језику дати у потпуности и на оном страном језику на коме је дат извод. Таблице обавезно треба да имају наслов, а нумеришу се римским бројевима. Слике се нумеришу арапским бројевима. Приказивање истих резултата и таблицама и дијаграмима у начелу није дозвољено.

*Цртежи и слике.* Цртежи морају бити пажљиво израђени тушем и треба да буду око два пута већи од клишеа који треба да се изради. Фотографије треба избегавати, а уколико су неопходне, морају бити на задовољавајућем техничком нивоу за израду клишеа.

*Литературни цитати* треба да буду приложени посебно и нумерисани оним редом којим се појављују у тексту. Нумерисање у тексту треба вршити у истом реду са текстом арапским цифрама нормалне величине у округлим заградама. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstract*, 55, 1j-397j (1961). Нарочиту пажњу треба посветити интерпункцији. Радови се цитирају на следећи начин: Newton, M., Boer, F. and Lipscomb, W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 2353 (1966). Књиге се цитирају на следећи начин: Rutgers, A. J., *Physical Chemistry*, Interscience Publ., New York, 1954, стр. 76—81.

За радове писане на српскохрватском језику руску литературу треба наводити у изворном облику, а ако је текст писан на неком западном језику литературне наводе треба транскрибовати (ж-zh; x-kh; ц-ts; ч-ch; ш-sh; щ-shch; ы-у; ю-уу; я-уа; э-е; й-и).

Изводи радова, саображени условима *Chemical Abstract*-а штампају се на посебним картицама у прилогу Гласника. Стога се умољавају аутори да уз рад доставе и листу важнијих појмова који карактеришу допринос рада те заслужују да по њима рад буде сврстан у *Chemical Abstract Subject Index*-у, нпр.: Катализа, ензимске реакције, хемин, индол, хемоглобин, оксидација.







„Le Bulletin de la Société chimique Beograd” est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l’Université à Beograd, de l’Institut de chimie, technologie et métallurgie, Beograd et de l’Université à Novi Sad

## SOMMAIRES – ИЗВОДИ

<i>Бошко В. Павловић, Драгана В. Пејировић и Најталија Н. Икономов</i> : Прилог испитивању промена интензитета спектралних линија елемената у траговима у луку који гори у цевима .....	425
<i>Борђе Р. Сјојаковић, Слободан Д. Радосављевић и Вера Ч. Шћейановић</i> : Утицај крајње температуре упаравања раствора амонијум-флуорида на састав и концентрацију упареног раствора .....	431
<i>Паула С. Пујтанов, Бојана Д. Алексић и Ана Терлишки-Баричевић</i> : Испитивање трокомпонентног цинк-бакар-хром катализатора за синтезу метанола. III. Испитивање тернерног система са односима компонената које одговарају индустријским катализаторима .....	445
<i>Бојана Д. Алексић и Ана Терлишки-Баричевић</i> : Промене електричне проводљивости нередукваних катализатора за синтезу амонијака у зависности од начина синтеза катализатора и природе присутних промотора ....	461
<i>Милушин Сјефановић, Љубомир Крсјић и Слободан Младеновић</i> : Хетероциклични стероиди који садрже фурански прстен кондензован са прстеном А стероидног језгра .....	468
<i>Живорад Чековић и Радава Каличанин</i> : $\alpha$ -Лактонски интермедијери. Оксидација дифенилкетена помоћу прекиселина .....	474
<i>Marijan Lačan and Husein Džanić</i> : Contribution to the chemistry of polyoxo compounds of <i>p</i> -cumene .....	481
<i>Vera J. Dražić</i> : The rate of dehydrogenation of ethanol at platinum electrode	490
<i>Kosta I. Nikolić, Nadežda R. Svečenski and Radomir B. Popović</i> : Conductometric determination of some calcium salts of organic acids .....	496
<i>Зорка Б. Вукмировић и Слободан В. Рибникар</i> : Изотопски ефекти угљеника у спектру предисоцијације фозгена .....	502
<i>Мирослава М. Јанчевска и Василка Д. Присаѓанец</i> : О толуидидима <i>p</i> -хидроксиитобензоеве киселине .....	505

### Conseil de Rédaction:

Prof. dr ing. B. BOŽIĆ, prof. dr D. VITOROVIĆ, prof. dr V. VUKANOVIĆ, prof. dr ing. D. DELIĆ, prof. dr ing. M. DRAGOJEVIĆ, prof. dr A. LEKO, prof. dr M. MIHAILOVIĆ, prof. dr V. MIČOVIĆ, prof. dr M. MLADENOVIĆ, prof. dr ing. S. RADOSAVLJEVIĆ, prof. ing. S. RAŠAJSKI, prof. dr. Đ. STEFANOVIĆ, prof. dr M. STEFANOVIĆ, prof. dr D. SUNKO, prof. dr ing. V. ČANIĆ

### Comité de Rédaction:

Prof. dr V. VAJGAND, prof. dr ing. J. VELIČKOVIĆ, dr M. GAŠIĆ, prof. ing. dr A. DESPIĆ, prof. dr ing. Đ. DIMITRIJEVIĆ, prof. dr ing. D. DRAŽIĆ, prof. ing. dr S. ĐORĐEVIĆ, dr D. JEREMIĆ, ing. D. JOVANOVIĆ, dr ing. S. JOVANOVIĆ, prof. dr ing. S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, dr LJ. LORENC, dr S. MLADENOVIĆ, dr ing. M. MUŠKATIROVIĆ, prof. dr ing. P. PUTANOV, prof. dr ing. V. REKALIĆ, prof. dr S. RIBNIKAR, prof. dr S. RISTIĆ, dr ing. M. ROGULIĆ, dr ing. I. STAMENKOVIĆ, dr A. STOJILJKOVIĆ, mr ing. M. TENC-POPOVIĆ, prof. dr M. ČELAP, prof. dr ing. V. ŠČEPANOVIĆ, prof. dr P. TRPINAC

---

## **ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА — БЕОГРАД**

објављује оригиналне радове из свих области теоријске и примењене хемије.

Уредништво Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

**РАДМИЛА ЛУКИЋ**  
Технолошко-металуршки факултет  
Карнегијева 4/IV, тел. 328-320  
Пошт. фак 494

11001 *Београд*

---

Издавач: Српско хемијско друштво, Београд, Карнегијева 4  
Штампа: „Бирографика“ — Суботица, Трг Лазара Нешића 9

Phys. Sci.

QD

1

577

BOARDS



Књига 38 Volume

1973

Свеска 9-10 No.

GHDBAX 38 (9-10) 509-604 (1973)

DOCUMENTA CHEMICA YUGOSLAVICA

*zvezdani list društva*

# ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
BEOGRAD

Уредник:  
АЛЕКСАНДАР Р. ДЕСПИЋ

Заменик уредника:  
СЛОБОДАН В. РИБНИКАР

Уредништво:  
Карнегијева ул. 4  
Београд

Rédacteur en chef:  
ALEKSANDAR R. DESPIC

Rédacteur adjoint:  
SLOBODAN V. RIBNIKAR

Rédaction:  
4, rue Carnegie  
Beograd

1973

Гласник Хем. друштва Београд  
Bull. Soc. chim. Beograd

„Гласник Хемиског друштва — Београд“ је једновремено и научни часопис за теоријску и примењену хемију: Универзитета у Београду, Института за хемију, технологију и металургију, Београд и Универзитета у Новом Саду

## САДРЖАЈ — TABLE DES MATIÈRES

<i>Slobodan V. Ribnikar, Olga S. Puzić and Biljana N. Šukarova: Anharmonicity of the Carbon Dioxide Molecule in Solutions of Acetylene and Carbon Tetrachloride</i> .....	509
<i>Tatjana S. Čeranić and Lovorka S. Šarunac: Properties of the Cobaltous Potassium Hexacyanoferrate (II). I. Synthesis and Solubility in Water</i> .....	521
<i>Svetomir A. Hadži Jordanov and Dragutin M. Dražić: The Kinetics and Mechanism of Electrochemical Deposition and Dissolution of Zinc in Acid Sulfate Solutions</i> .....	529
<i>Слободан К. Кончар-Ђурђевић, Олиа Б. Вуковић, Владимир Љ. Вујић и Ана Ј. Крижанић: Проучавање особина оксидног слоја на елоксираном алуминијуму под корозионим условима</i> .....	545
<i>Миљан Г. Пјешчић и Миленко В. Шушић: Поларографско понашање As (III) у алкалној средини у присуству хлоридних јона</i> .....	555
<i>Анђелија Б. Сивефановић и Ксенија Р. Велашевић: Поларографско испитивање коменаминске киселине</i> .....	563
<i>Aleksandar Tolić, Vladimir Rod and Vlastimir Jevtović: Calculation of Counter-current Extractors with Backmixing. I. Stage Additivity Concept</i> .....	571
<i>Aleksandar Tolić, Vladimir Rod and Vlastimir Jevtović: Calculation of Counter-current Extractors with Backmixing. II. Extension of the Stage Additivity Concept to a General Case of Distribution</i> .....	581
<i>Aleksandar Tolić, Vladimir Rod, Slobodan Končar-Đurđević and Dragan Petković: Calculation of Countercurrent Extractors with Backmixing. III Application of the Stage Additivity Concept for Calculation Extractors</i> .....	591

### Савет редакције:

Проф. др инж. Б. БОЖИЋ, проф. др Д. ВИТРОВИЋ, проф. др В. ВУКАНОВИЋ, др А. ДЕСИЋ, проф. др инж. Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, др инж. Д. ДРАЖИЋ, проф. инж. др М. МИХАИЛОВИЋ, проф. др В. МИЋОВИЋ, проф. др инж. С. РАДОСАВЉЕВИЋ, проф. инж. С. РАШАЈСКИ, проф. др Ђ. СТЕФАНОВИЋ, проф. др Д. СУНКО, проф. др инж. В. ЦАНИЋ

### Уређивачки одбор:

Проф. др В. ВАЈАНД, проф. др инж. Ј. ВЕЛИЧКОВИЋ, др М. ГАШИЋ, проф. инж. др А. ДЕСИЋ, проф. др инж. Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ, др инж. Д. ДРАЖИЋ, проф. инж. др С. ЂОРЂЕВИЋ, др Д. ЈЕРЕМИЋ, инж. Д. ЈОВАНОВИЋ, проф. др инж. С. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋ, др Љ. ЛОРЕНЦ, др С. МЛАДЕНОВИЋ, др инж. М. МУШКАТИРОВИЋ, проф. др инж. П. ПУТАНОВ, др инж. В. РЕКАЛИЋ, проф. др С. РИБНИКАР, проф. др С. РИСТИЋ, др инж. М. РОГУЛИЋ, др инж. И. СТАМЕНКОВИЋ, др А. СТОЈИЉКОВИЋ, др инж. М. ТЕНЦ-ПОПОВИЋ, проф. др М. ЂЕЛАП, проф. др инж. В. ШЋЕПАНОВИЋ, проф. др П. ТРПИНАЦ

ANHARMONICITY OF THE CARBON DIOXIDE MOLECULE  
IN SOLUTIONS OF ACETYLENE AND CARBON  
TETRACHLORIDE

by

SLOBODAN V. RIBNIKAR, OLGA S. PUZIĆ and  
BILJANA N. ŠUKAROVA

The anharmonicity of molecular vibrations is an essential factor determining the energy levels of the molecules. The question whether the degree of anharmonicity changes in the process of condensation has been checked recently on the example of carbon disulfide (1). No significant change was found. Another molecule of the same symmetry type, carbon dioxide, seemed appropriate to extend this investigation.

Since the recording of the infrared spectrum of liquid carbon dioxide presents a considerable technical problem (its triple point pressure being 5.2 atm), the closest approximation to this state was the recording of a carbon dioxide — acetylene mixture in a ratio 1 to 2. This system forms an eutectic mixture which melts at 170.3 K with a pressure of 0.32 atm (2), and hence could be safely handled with common cell windows. Another mixture was also recorded: a solution of carbon dioxide in carbon tetrachloride. Because of a rather low solubility, which is 1.07 mol per cent at one atmosphere and 25°C (3), some parts of the spectrum had to be recorded with solutions pressurized with carbon dioxide gas.

EXPERIMENTAL

Tank acetylene and tank carbon dioxide were passed through cold traps kept at dry ice — alcohol temperature, and mixed in a ratio 2 to 1. The mixture was condensed into a liquid which was distilled several times discarding first and last fractions. The same procedure was applied with acetylene-D<sub>2</sub>, obtained from heavy water and calcium carbide.

Carbon tetrachloride was saturated with carbon dioxide either with a stream from sublimed dry ice prior to filling the cells, or with CO<sub>2</sub> gas applied as a static pressure above the solvent in an absorption cell designed to withstand increased pressures. The cell, used in the near infrared part of the spectrum, was made of a brass cylinder with glass windows 4 mm thick. The effective absorption length was 90 mm. It was operated up to 11 atm. Assuming the validity of Henry's law, this pressure would correspond to a concentration of about 11 mol per cent of CO<sub>2</sub> in carbon tetrachloride.

The recording of the infrared spectra at temperatures below ambient was made using a Variable Temperature Cell, Model VLT-2, of the I.C.I.C., London, following the filling procedure described in Ref. 4. The acetylene — carbon dioxide mixtures were kept at  $-80 \pm 2^\circ\text{C}$  using liquid nitrogen as coolant. Cell thicknesses were varied from 0.01 to 0.5 mm, using silver chloride windows.

The spectral range of 400 to 10,000  $\text{cm}^{-1}$  was covered with spectrophotometers Perkin-Elmer 457, the UR-10 of Carl Zeiss, Jena, and the Beckman DK-1A. A Raman spectrum of the  $\text{CCl}_4-\text{CO}_2$  solution was recorded with a Hilger & Watts Raman spectrometer with a 400 watt mercury arc excitation. Due to the faintness of the lines sought for, an extended photographic recording was done using the 435.8 nm line for excitation.

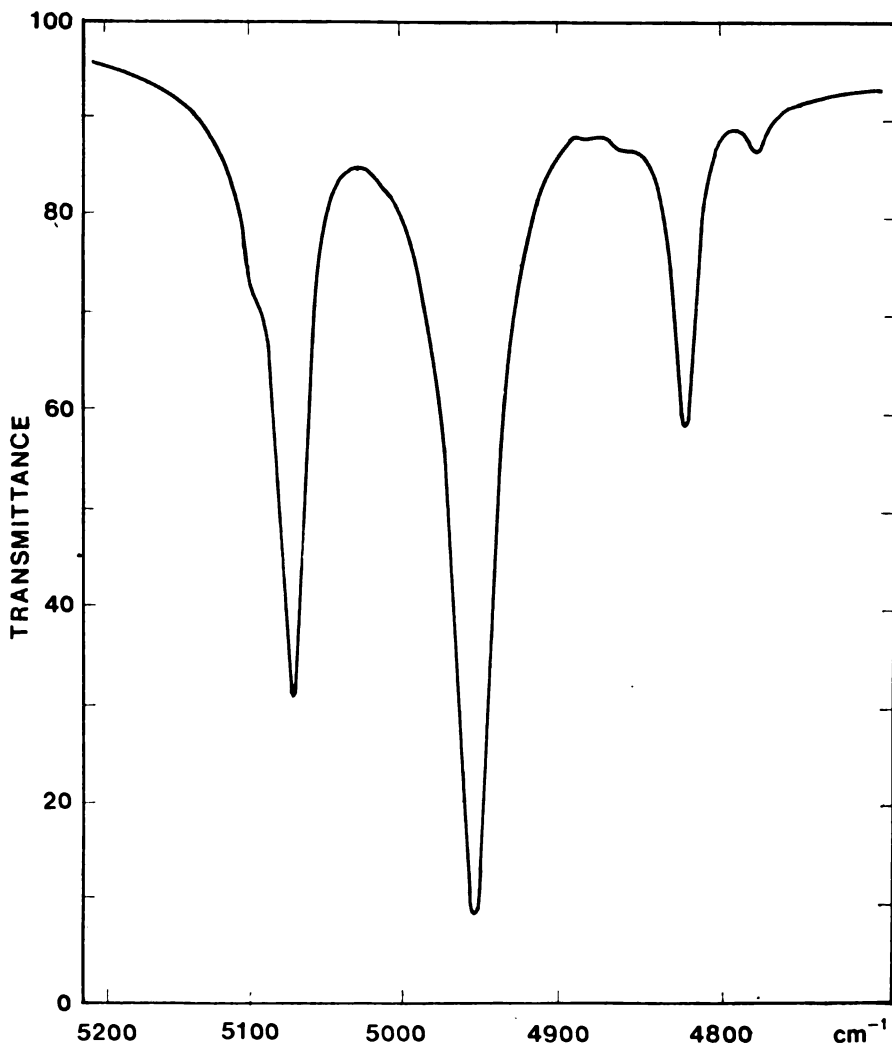


Fig. 1 — The first  $\Sigma$ -triad of carbon dioxide in  $\text{CCl}_4$  solution. Concentration 9%, cell length 90 mm, 25°C.

Table 1 lists the measured carbon dioxide frequencies. A detail of the spectrum is shown in Fig. 1. The band positions of  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HD}$  and  $\text{C}_2\text{D}_2$  in the mixture are given in Table 2.

Nuclear magnetic resonance spectra of several liquid mixtures of acetylene and carbon dioxide were recorded at low temperatures with a Varian A 60 A NMR spectro-

TABLE 1

Vibrational frequencies of carbon dioxide dissolved in acetylene and carbon tetrachloride  
( $\text{cm}^{-1}$ , vacuum corrected)

Transition <sup>a</sup>	Species	Gas <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub> — —C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> —80°C	CO <sub>2</sub> —CCl <sub>4</sub> , 25°C		
				Obs.	Calcd.	Calcd.— —Obs.
01 <sup>1</sup> 0←00 <sup>0</sup>	Π <sub>u</sub> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	667.40	658	660	660	*
{ 02 <sup>0</sup> 0←00 <sup>0</sup>	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1285.43	1278 <sup>c</sup>	1276 <sup>c</sup>	1276	*
{ 10 <sup>0</sup> 0←00 <sup>0</sup>	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1388.15	1382	1379 <sup>d</sup>	1379	*
{ 03 <sup>1</sup> 0←00 <sup>0</sup>	Π <sub>u</sub> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1932.45	—	1917 <sup>e</sup>	1916	—1
{ 11 <sup>1</sup> 0←00 <sup>0</sup>	Π <sub>u</sub> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2076.85	—	—	2061	
<sup>13</sup> C 00 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2284.5	2278	2269		
00 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2349.16	2342.7 <sup>f</sup>	2334.5	2334.5	*
{ 02 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	3612.79	3594	3590	3590	*
{ 10 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	3714.74	3700	3693	3693	*
{ 04 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	4853.56	4828	4824	4824	*
{ 12 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	4977.8	4959	4955	4955	*
{ 20 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	5099.63	5077 <sup>g</sup>	5073	5073	*
{ 06 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	6075.97	—	—	6049	
{ 14 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	6227.92	—	6194 <sup>h</sup>	6197	3
{ 22 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	6347.85	—	6319 <sup>h</sup>	6319	0
{ 30 <sup>1</sup> 1←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	6503.09	—	—	6482	
00 <sup>2</sup> 3←00 <sup>0</sup> 0	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	6972.49	—	6923 <sup>h</sup>	6923	*
{ 02 <sup>0</sup> 0←01 <sup>1</sup> 0	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> —Π <sub>u</sub>	618.0	620	616	616	0
{ 10 <sup>0</sup> 0←01 <sup>1</sup> 0	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> —Π <sub>u</sub>	720.8	—	—	719	
{ 03 <sup>1</sup> 0←02 <sup>0</sup> 0	Π <sub>u</sub> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	647.02	—	641	640	—1
{ 11 <sup>1</sup> 0←02 <sup>0</sup> 0	Π <sub>u</sub> —Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	791.46	—	—	785	
01 <sup>1</sup> 1←01 <sup>1</sup> 0	Π <sub>g</sub> —Π <sub>u</sub>	2336.68	—	2322	2322	0
{ 03 <sup>1</sup> 1←01 <sup>1</sup> 0	Π <sub>g</sub> —Π <sub>u</sub>	3580.27	—	3556	3558	2
{ 11 <sup>1</sup> 1←01 <sup>1</sup> 0	Π <sub>g</sub> —Π <sub>u</sub>	3723.19	—	3705	3702	—3
{ 05 <sup>1</sup> 1←01 <sup>1</sup> 0	Π <sub>g</sub> —Π <sub>u</sub>	4807.63	—	4780	4779	—1
{ 13 <sup>1</sup> 1←01 <sup>1</sup> 0	Π <sub>g</sub> —Π <sub>u</sub>	4965.35	—	—	4943	
{ 21 <sup>1</sup> 1←01 <sup>1</sup> 0	Π <sub>g</sub> —Π <sub>u</sub>	5123.17	—	5098	5099	1
01 <sup>1</sup> 3←01 <sup>1</sup> 0	Π <sub>g</sub> —Π <sub>u</sub>	6935.07	—	6887 <sup>h</sup>	6885	—2

a) Levels within braces are in Fermi resonance.

b) Ref. 8.

c) Calculated from difference bands 02<sup>0</sup>0—01<sup>1</sup>0.

d) Raman value.

e) Calculated from the difference band 03<sup>1</sup>0—02<sup>0</sup>0.

f) Because of too high intensity, the position was calculated from the <sup>13</sup>C band, assuming equal solution shifts in both systems.

g) Assumed by analogy with the same triad in CCl<sub>4</sub> solution.

h) Nine to eleven per cent solution. At least for the triad, there is no change within the scatter of data in the interval of 1 to 10 percent.



meter. The gases were mixed with tetramethyl silane internal standard, condensed into standard NMR tubes, sealed off, and transferred frozen to the precooled measuring compartment of the spectrometer. The recorded chemical shifts are presented in Table 3. In all the cases the acetylene proton peak was single and well defined.

In order to clarify some features appearing in the spectrum of the  $\text{CCl}_4$  solution, a spectrum of dissolved  $^{13}\text{CO}_2$  (8 per cent enrichment) was recorded in the region of the  $\nu_3$  band.

TABLE 2  
*Bands of acetylene, acetylene-D and acetylene-D<sub>2</sub> appearing in the liquid mixture with carbon dioxide at  $-80^\circ\text{C}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).*

Assignment	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{HD}$	$\text{C}_2\text{D}_2$
$\nu_5$	755 v.s.*	697 s.	550 v.s.
$\nu_4 + \nu_5$	1365 s.		1066 s.
$2\nu_4 + \nu_5$	1962 m.		
$\nu_2$		1840 m.	
$\nu_3 + \nu_5$	2707 w.		
$\nu_3$	3253 v.s.	2559 s.	2414 v.s.
$\nu_1$		3304 s.	
$\nu_3 + \nu_4$	3873 m.		2930 w.
$\nu_1 + \nu_5$	4084 m.		

\* v. — very, s. — strong, m. — medium, w. — weak.

The same region, with normal  $\text{CO}_2$ , was also recorded in chloroform and toluene as solvents. The cell temperature was varied from  $25^\circ$  to  $-62^\circ$  and  $-76^\circ\text{C}$  respectively. The relative intensities of two shoulders appearing on both sides of the  $\nu_3$  band were measured. The high frequency shoulder, shifted by 7 to  $8\text{ cm}^{-1}$  from the band center,

TABLE 3  
*NMR chemical shifts of liquid acetylene and mixtures of acetylene and carbon dioxide (ppm against TMS).*

Substance	Temperature, $^\circ\text{C}$				
	-20	-30	-40	-50	-60
Liquid $\text{C}_2\text{H}_2$		2.00	2.03	2.05	2.07
$3\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}_2$	1.96	2.00		2.03	
$2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}_2$		1.98	2.00	2.03	

stayed in the whole temperature interval in both solvents between 2 and 3 percent of the main band. The low frequency shoulder, after subtracting it from the whole, appears as a band with a maximum displaced by 11 to  $12\text{ cm}^{-1}$ , with a wing extending towards lower frequencies. The contribution of this shoulder amounts to 16 percent of the whole

at 25°C. It decreases to 9 percent at the lowest temperatures. During these recordings the instrument was being constantly flushed with nitrogen. It should be noted that both shoulders, with practically equal displacements, appear in the  $^{13}\text{C}$  peak, making thus an influence of possible impurities highly improbable.

Some of the  $\text{CO}_2$  bands in solution have convenient frequency calibration points in their vicinity. The bands of  $\nu_2$  and  $\nu_3$  could be recorded with superimposed rotational lines of the corresponding  $\text{CO}_2$  bands of the atmosphere (5-7). These recorded frequencies are therefore believed to be accurate within one wavenumber. The frequencies of the diad  $02^{\circ}1/10^{\circ}1$  could be conveniently checked against the rotational structure of the atmospheric water band in their vicinity (5), giving again frequencies quite precisely known. The positions of the members of the triad  $04^{\circ}1/12^{\circ}1/20^{\circ}1$  are determined less precisely and are believed to be accurate to  $3\text{ cm}^{-1}$ . (The third member of this triad in  $\text{C}_2\text{H}_2$  solution was for instrumental reasons not recorded and was given a frequency assumed by analogy with the other system; an error limit of  $\pm 8\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to it). The fundamental  $\nu_1$  appears quite weakly and broadly in the spectrum of the  $\text{C}_2\text{D}_2-\text{CO}_2$  mixture 0.5 mm thick. In the  $\text{CCl}_4$  solution it is hardly noticeable, but the Raman spectrum yielded a measurable band. A possible uncertainty of  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to these data. For the other component of the first diad,  $2\nu_2$ , appearing poorly defined in both IR spectra, the frequencies accepted are from the difference bands  $02^{\circ}0\leftarrow 01^{\circ}10$ , which are visible in the spectra of both systems. A possible error of  $\pm 4\text{ cm}^{-1}$  is ascribed to these data. All these errors increase somewhat in the cases where Fermi resonance is involved, when corresponding unperturbed frequencies are calculated.

#### EVALUATION OF THE ANHARMONICITY CONSTANT S

In order to determine the three zero-order frequencies,  $\omega_1$ , and the seven anharmonicity constants  $x_{ik}$  ( $k \geq i$ ) and  $g_{22}$ , a procedure similar to the one described in Ref. 1 was used. The first assumption taken was the equality of the quantum mechanical interaction constant,  $W$ , between the gaseous and dissolved states. For the resonance of levels with quantum numbers  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, l_2$  with levels  $(\nu_1-1), (\nu_2+2), \nu_3, l_2$ , the value of the interaction constant was calculated from the equation derived by Courtoy (8) for gaseous carbon dioxide:

$$W^2 = (51.31 - 0.15 \nu_1 - 0.41 \nu_2 - 0.78 \nu_3)^2 \times \frac{1}{4} [(\nu_2^2 + 2) - l_2^2] \nu_1. \quad (1)$$

The frequencies belonging to the levels perturbed by Fermi resonance were treated and the appropriate unperturbed frequencies calculated. The chosen ten frequencies are marked with asterisks in Table 1. The calculation of the positions of unperturbed levels of resonating diads is straightforward (9a), but in the case of the  $\Sigma$ -triad, an iterative procedure had to be used.

A set of ten equations with ten unknowns of the type

$$G_0(\nu_1, \nu_2, \nu_3, l_2) = \sum_i \omega_i \nu_i + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left( \nu_i \nu_k + \frac{\nu_i d_k}{2} + \frac{\nu_k d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik} l_i l_k$$

is obtained, where  $G_0$  is the unperturbed frequency and  $d_i$  and  $d_k$  are the degeneracies of the  $i$ -th and  $k$ -th levels. The augmented matrix of the system of equations for  $\text{CO}_2$  in the  $\text{CCl}_4$  solution is:

660.0	0	1	0	0	3	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1
1321.8	0	2	0	0	8	0	1	0	1	0
1333.2	1	0	0	2	0	0	1	$\frac{1}{2}$	0	0
2334.5	0	0	1	0	0	2	0	$\frac{1}{2}$	1	0
3630.8	0	2	1	0	8	2	1	$\frac{1}{2}$	4	0
3652.2	1	0	1	2	0	2	1	2	1	0
4922.5	0	4	1	0	24	2	2	$\frac{1}{2}$	7	0
4957.9	1	2	1	2	8	2	4	2	4	0
4971.6	2	0	1	6	0	2	2	$\frac{7}{2}$	1	0
6923.0	0	0	3	0	0	12	0	$\frac{3}{2}$	3	0

where the columns correspond to  $G_0$  and the coefficients of  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, x_{11}, x_{22}, x_{33}, x_{12}, x_{13}, x_{23}$  and  $g_{22}$ . The system can be solved with the aid of an electronic computer, but it can be shown that the solutions can also be obtained from the following relations:

$$x_{11} = \frac{1}{2} [(20^\circ 1)_0 - 2(10^\circ 1)_0 + (00^\circ 1)], \quad (2)$$

$$x_{22} = \frac{1}{8} [(04^\circ 1)_0 - 2(02^\circ 1)_0 + (00^\circ 1)], \quad (3)$$

$$x_{33} = \frac{1}{6} [(00^\circ 3) - 3(00^\circ 1)], \quad (4)$$

$$x_{12} = \frac{1}{2} [(12^\circ 1)_0 - (10^\circ 1)_0 - (02^\circ 1)_0 + (00^\circ 1)], \quad (5)$$

$$x_{13} = (10^\circ 1)_0 - (10^\circ 1)_0 - (00^\circ 1), \quad (6)$$

$$x_{23} = \frac{1}{2} [(02^\circ 1)_0 - (02^\circ 0)_0 - (00^\circ 1)], \quad (7)$$

$$g_{22} = \frac{1}{2} [2(01^\circ 0) - (02^\circ 0)_0 + 2x_{22}], \quad (8)$$

$$\omega_1 = 2(10^{\circ}1)_0 + \frac{3}{2}(10^{\circ}0)_0 - (20^{\circ}1)_0 - (00^{\circ}1) - \frac{1}{2}(12^{\circ}1)_0 + \frac{1}{2}(02^{\circ}1)_0, \quad (9)$$

$$\omega_2 = (02^{\circ}1)_0 + \frac{3}{4}(02^{\circ}0)_0 - \frac{1}{2}(00^{\circ}1) - \frac{1}{2}(04^{\circ}1)_0 - \frac{1}{4}(12^{\circ}1)_0 + \frac{1}{4}(10^{\circ}1)_0, \quad (10)$$

$$\omega_3 = 3(00^{\circ}1) - \frac{1}{3}(00^{\circ}3) - \frac{1}{2}[(10^{\circ}1) + (02^{\circ}1)] + \frac{1}{2}[(02^{\circ}0) + (10^{\circ}0)], \quad (11)$$

where  $(v_1 v_2 v_3)$  are the observed (unperturbed) frequencies, while the terms indexed zero represent the unperturbed energies calculated in the previously mentioned manner. It should be noted that the solutions for  $x_{33}$  and  $\omega_3$  can be obtained without knowing the resonance parameters, i.e. only unperturbed terms and sums of resonating ones are involved.

The solution was complete for the carbon tetrachloride solution, but in the acetylene system two frequencies were missing:  $20^{\circ}1$  and  $00^{\circ}3$ . The former one was assumed, as said, by analogy. Instead of the latter, which is necessary to compute  $x_{33}$ , the value of this constant was assumed to be the same in both sets. The results of the calculation are given in Table 4. The error limits attached originate only from the estimated uncertainties in frequency determination.

TABLE 4

*Anharmonicity constants of gaseous and dissolved carbon dioxide (cm<sup>-1</sup>)*

Constant	G a s		CO <sub>2</sub> in C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -80°C	CO <sub>2</sub> in CCl <sub>4</sub> 25°C
	Ref. 9b	Ref. 8		
$\omega_1$	1351.2	1354.94	1352.0 ± 12	1334.7 ± 10
$\omega_2$	672.2	673.02	661.8 ± 6	667.3 ± 4
$\omega_3$	2396.4	2396.40	2395.2 ± 7	2381.8 ± 5
$x_{11}$	-0.3	-3.75	-4.3 ± 4	0.8 ± 3
$x_{22}$	-1.3	-0.63	1.0 ± 1	-0.6 ± 1
$x_{33}$	-12.5	-12.63	(-13.4)	-13.4 ± 3
$x_{12}$	5.7	3.62	5.2 ± 6	4.7 ± 4
$x_{13}$	-21.9	-19.37	-18.6 ± 6	-15.5 ± 5
$x_{23}$	-11.0	-12.53	-16.4 ± 3	-12.7 ± 2
$g_{22}$	1.7	0.775	-1.3 ± 3	-1.5 ± 3

For the set of constants of the CCl<sub>4</sub> solution, in the case of the constant  $x_{23}$ , besides Eq. 7, two additional checks are available. It can be shown that the difference in frequency between the transition  $00^{\circ}1 \leftarrow 00^{\circ}0$  and its "hot" band  $01^{11} \leftarrow 01^{10}$  equals  $-x_{23}$ , while analogously the difference between  $00^{\circ}3 \leftarrow 00^{\circ}0$  and  $01^{13} \leftarrow 01^{10}$  equals  $-3x_{23}$ . The Eq. 7 value is  $-12.7 \pm 2$  cm<sup>-1</sup>, while the other two methods yield  $-11.5 \pm 1$  and  $-12.4 \pm 0.6$  respectively. The agreement is quite satisfactory.

Unperturbed frequencies for all levels can be calculated now and appropriate perturbation calculation applied. Triads were treated according to Kovács and Singer (10) and the tetrad according to Brandt (11), taking Eq. 1 into account.

The calculated frequencies are listed in Column 6 of Table 1. This applies only to the  $\text{CCl}_4$  solution data since all the observed frequencies in the acetylene solution were involved in the calculation, and the obtained values are predetermined to agree fully.

## DISCUSSION

Two transitions have been detected in the infrared which are normally forbidden by the rule of mutual exclusion: the band of  $\nu_1$  in both solutions and the band of  $2\nu_2$  in the acetylene solution. This is by no means surprising in view of the fact that both bands appear even in pressurized  $\text{CO}_2$  gas (12) and the same behavior could be expected by analogy with carbon disulfide in liquid and dissolved states (1). Increased dilution tends to diminish their intensity (1, 13), which explains the findings in the  $\text{CCl}_4$  solution.

The room temperature spectrum of the  $\text{CCl}_4$  solution contains a multitude of difference and "hot" bands which are missing in the low temperature spectrum of the acetylene solution. This is to be expected because of a considerably smaller population of levels where these transitions originate.

One of the "hot" bands is the transition  $01^{11} \leftarrow 01^{10}$  accompanying the band of  $\nu_3$ . It appears as a shoulder on the low frequency side of the main band. It has been noticed also by Cunliffe-Jones (14) in solutions of  $\text{CO}_2$  in  $\text{CCl}_4$  and various other solvents. The relative intensity of this band does not, however, agree with the one predicted from the population of the doubly degenerate level  $01^{10}$ . Instead of 8.4 per cent, its intensity amounts to 16 per cent. On cooling to some  $-70^\circ\text{C}$  the population of the level  $01^{10}$  is expected to decrease to 1.6 per cent, i.e. a 6.8 point change. The found decrease from 16 to 9 per cent is also a 7 per cent change, pointing to a temperature independent component of this shoulder. No conceivable transition could be found to explain the origin of this band, as well as the one on the high frequency side. It is known, however, that some small molecules, like  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{CH}_4$ , retain some of their rotational energy in solutions, producing in their spectra wings on absorption bands, which are remnants of their *P*- and *R*-branches in the gas (15). These wings are in addition found to be almost temperature insensitive. Since the molecular diameter of  $\text{CO}_2$ , which is  $3.8\text{\AA}$  (Lennard-Jones potential), does not differ considerably from the diameters of the above mentioned molecules (3.7, 3.4 and  $3.8\text{\AA}$  respectively), it seems reasonable to assume some free rotation of carbon dioxide in the  $\text{CCl}_4$  solution, and to ascribe the two observed side-bands to unresolved rotational structure.

The two  $\text{CO}_2$  bands in the acetylene mixture,  $\nu_1$  and  $2\nu_2$ , appear to be closer to the ones in  $\text{CCl}_4$  solution than to the ones found in the room temperature Raman spectrum of liquid  $\text{CO}_2$  (16), although the difference of some 100 degrees between the temperatures of recording does not allow a definite conclusion. On the other hand, the virtual absence of influence of  $\text{CO}_2$  on the acetylene proton resonance frequency, as found in the NMR spectrum, points to the absence of intermolecular interactions between  $\text{CO}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_2$  in their liquid mixtures. This fact might, firstly, mean that the

recorded spectrum resembles very much to the spectrum liquid acetylene would have at this temperature, and secondly, casts some light on the appearance of the deeply lying eutectic mixture formed by these two substances. Namely, both compounds show anomalously high triple points in their pure states. When mixed, their behavior approaches the one of "normal" substances. This might mean that the forces holding both  $\text{CO}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_2$  together in their solid states are a rather spatial effect, a consequence of packing, which disappears when these substances are mixed. The packing in the crystal, where the high site symmetry allows a strainless arrangement of the molecules, does not affect their symmetry, which can be concluded from the absence of "forbidden" bands in the crystal spectrum (17). In the cases of pressurized and dissolved  $\text{CO}_2$ , random interactions may produce a deformation of the molecules, changing their symmetry from  $D_{\infty h}$  to  $C_s$ , similar to carbon disulfide (1). An alternate explanation might be given without assuming a molecular geometry change, considering only van der Waals interaction forces: the  $\text{CO}_2$  molecules at the moment of a *close* collision, because of dispersion forces, or quadrupole-quadrupole interaction, may suffer an electrical asymmetry. Close collisions are most frequent in the liquid state. They are much less frequent in the gas, and in the solid the molecules are held at fixed distances by the crystal lattice.

As can be seen from Eqs. 2 to 11, the values of the anharmonicity constants are obtained as small differences between large numbers. They are affected therefore directly by the uncertainties in frequency determination. However, the agreement between the observed and calculated band frequencies seems to be quite satisfactory, since some errors obviously cancel each other. This agreement is comparable to the one found in the case of carbon disulfide (1), where the Fermi resonance plays a less significant role. It can be concluded that the application of the interaction constants found for gaseous  $\text{CO}_2$  does not introduce serious deviations, at least not larger than the experimental error in the present determination.

The average (absolute) deviation between the calculated and observed values of the 11 bands not used in setting the system of constants, is about 0.1 per cent in the frequencies. Even if one assumes no change in the  $x$ 's between the gas and solution, and corrects the gaseous zero-order frequencies just for the observed gas — solution frequency shifts of the fundamentals, the agreement is 0.2 percent on the average. This should be compared with the situation where no anharmonicity and resonance is taken into account, when the average error exceeds 2 percent.

## CONCLUSIONS

1. Recorded infrared and Raman frequencies of carbon dioxide dissolved in  $\text{CCl}_4$  at room temperature, or as a liquid mixture with acetylene at  $-80^\circ\text{C}$ , can be used to obtain the anharmonicity constants and zero-order frequencies of the molecule.
2. The obtained anharmonicity constants do not differ substantially from the ones derived from the gas spectra. The differences are expressed in the change of the zero-order frequencies.

3. The band frequencies calculated using these constants, and the Fermi resonance interaction constants derived from the gas spectra, yield a satisfactory agreement within the limits of experimental errors.

4. Appearance of infrared "forbidden" bands in the solution spectra means either that the  $\text{CO}_2$  molecule suffered a deformation in the solution or that random close collisions have induced electrical asymmetry.

5. Remnants of gaseous *P*- and *R*-branches could be detected on the sides of the band of  $\nu_3$  in the  $\text{CCl}_4$  solution, indicating some free rotation in the solution.

*Acknowledgment.* The authors are indebted to Prof. Jacob Bigeleisen for a very helpful discussion and to Dr. D. Jeremić for the recording of the NMR spectra.

#### S U M M A R Y

The infrared spectra of a liquid mixture of carbon dioxide and acetylene (1:2) at  $-80^\circ\text{C}$  were recorded in the interval 400 to  $5000\text{ cm}^{-1}$ . Infrared and Raman spectra of solutions of  $\text{CO}_2$  in  $\text{CCl}_4$  were recorded up to  $10,000\text{ cm}^{-1}$ . From the found band frequencies, the anharmonicity constants and the zero-order frequencies of the  $\text{CO}_2$  molecule were calculated for both systems. It was found that dissolution does not measurably affect the anharmonicity constants; the difference is expressed in the zero-order frequencies. The agreement between the positions of calculated and found bands is 0.1 percent on the average.

The  $\nu_3$  band of  $\text{CO}_2$  in  $\text{CCl}_4$  exhibits two weaker and temperature independent side-bands. They have been explained as remnants of the rotational branches of the gas spectrum, indicating a certain degree of free rotation of  $\text{CO}_2$  in this solution.

Received August 30, 1972

Faculty of Science, University of Belgrade, Belgrade  
Boris Kidrič Institute, Belgrade  
Faculty of Science, University of Skopje, Skopje  
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

#### ИЗВОД

### НЕХАРМОНИЧНОСТ МОЛЕКУЛА КАРБОН-ДИОКСИДА У РАСТВОРИМА У АЦЕТИЛЕНУ И КАРБОН-ТЕТРАХЛОРИДУ

од

СЛОБОДАНА В. РИБНИКАРА, ОЛГЕ С. ПУЗИЋ и БИЉАНЕ  
Н. ШУКАРОВЕ

Снимљени су инфрацрвени спектри течне мешине карбон-диоксида и ацетилена (1 : 2) на  $-80^\circ\text{C}$  у интервалу од 400 до  $5000\text{ cm}^{-1}$ . Такође су снимљени инфрацрвени и рамански спектри раствора карбон-диоксида у карбон-тетрахлориду до  $10.000\text{ cm}^{-1}$ . Из нађених фреквенција трака израчунате су фреквенције нултог реда и седам константи нехармоничности молекула  $\text{CO}_2$  за оба система. Нађено је да растварање битно не утиче на константе нехармоничности већ се манифестује у промени фреквенција нултог реда. Слагање измерених и израчунатих положаја трака је у просеку 0,1%.

Трака  $\nu_3$  карбон-диоксида у  $\text{CCl}_4$  има два температурски непроменљива пратиоца мањег интензитета. Показано је да они представљају остатке грана  $P$  и  $R$  гасног спектра, што указује на изванредан степен слободне ротације молекула  $\text{CO}_2$  у овом раствору.

Природно-математички факултет, Београд,  
Институт „Борис Кидрич“, Београд — Винча,  
Природно-математички факултет, Скопље,  
Институт за хемију, технологију и металургију, Београд.

Примљено 30. августа 1972

#### REFERENCES

1. Ribnikar, S. V. and Puzić, O. S., *Spectrochim. Acta* **29A**, 307 (1973).
2. Clark, A. M. and Din, F., *Trans. Farad. Soc.*, **46**, 901 (1950).
3. Gjaldback, J. C., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1398 (1954).
4. Ribnikar, S. V. and Dokić, V., *Bull. Soc. chim. Beograd* **37**, 215 (1972).
5. Downie, A. R., Magoon, M. C., Purcell, T. and Crawford, B. Jr., *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 941 (1953).
6. Cameron, D. M. and Nielsen, H. H., *Phys. Rev.*, **53**, 246 (1937).
7. Plyler, E. K., Blaine, L. R. and Tidwell, E. D., *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **55**, 183 (1955).
8. Courtoy, C. P., *Can. J. Phys.*, **35**, 608 (1957).
9. Herzberg, G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Co., Inc., New York 1945. a) p. 216, b) p. 274.
10. Kovács, I. and Singer, S., *Phys. Z.*, **43**, 362 (1942).
11. Brandt, W. H., *Phys. Rev.*, **50**, 778 (1936).
12. Welsh, H. L., Crawford, M. F. and Locke, J. L., *Phys. Rev.*, **76**, 580 (1949).
13. Koningstein, J. A., *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **83**, 315 (1964).
14. Cunliffe-Jones, D. B., *Spectrochim. Acta*, **25A**, 779 (1969).
15. Lascombe, J., Huong, P. V. et Josien, M. L., *Bull. Soc. Chim. France*, **1959**, 1175.
16. Welsh, H. L., Pashler, P. E. and Stoicheff, B. P., *Can. J. Phys.*, **30**, 99 (1952).
17. Osberg, W. E. and Hornig, D. F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1345 (1952).





PROPERTIES OF THE COBALTOUS POTASSIUM  
HEXACYANOFERRATE (II). I. SYNTHESIS AND  
SOLUBILITY IN WATER

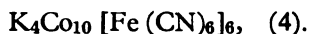
by

TATJANA S. ČERANIĆ and LOVORKA S. ŠARUNAC

Cobaltous hexacyanoferrate(II), a compound of a very low solubility, has the ability to exchange  $\text{Co}^{2+}$  ions with alkali metal ions of large ionic radii. This behavior has been observed also with other insoluble hexacyanoferrates(II) of divalent heavy metals (copper, nickel, zinc etc.), (1, 2).

According to the same authors, pure cobaltous hexacyanoferrate (II),  $\text{Co}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , can be synthesized only by precipitation of cobalt with  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , or with the hexacyanoferrates(II) of lithium and sodium, i.e. with soluble hexacyanoferrates(II) containing an alkali metal ion of small crystal radius.

When a potassium hexacyanoferrate(II) solution is used as the precipitating agent, precipitates with various ratios of cobalt to potassium are obtained. This can be concluded from the results of cobalt determination with a standard potassium hexacyanoferrate(II) solution (3, 4). The following compositions have been ascribed to these precipitates:



It is evident that their composition depends on the conditions of precipitation.

Since no conditions have been defined for the synthesis of precipitates with a definite content of cobalt and potassium, and the solubility of these precipitates in water is not known either, the purpose of the present work was to determine them.

EXPERIMENTAL

a) *Conditions for the precipitation of cobaltous potassium hexacyanoferrates (II)*. The conditions for the precipitation of cobaltous potassium hexacyanoferrates(II) were determined by a radiometric titration of  $^{60}\text{Co}$ -labeled solution of  $\text{CoCl}_2$  with a solution of  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Samples of a  $0.01\text{ M}$   $\text{CoCl}_2$  solution, 20 ml each, were put into 25 ml volumetric flasks. Various amounts of a  $0.0501\text{ M}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  solution were added and the flasks filled-up with water at room temperature. After centrifugation, the radioactivity of the solution was measured. The concentration of cobalt in the precipitate could be thus determined. The results obtained are shown in Fig. 1, where the number of mols of  $\text{Co}^{2+}$  in the precipitate is plotted against the total amount of added  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Curve *b* represents the experimental data, whereas curve *a* is calculated, assuming the formation of  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  only.

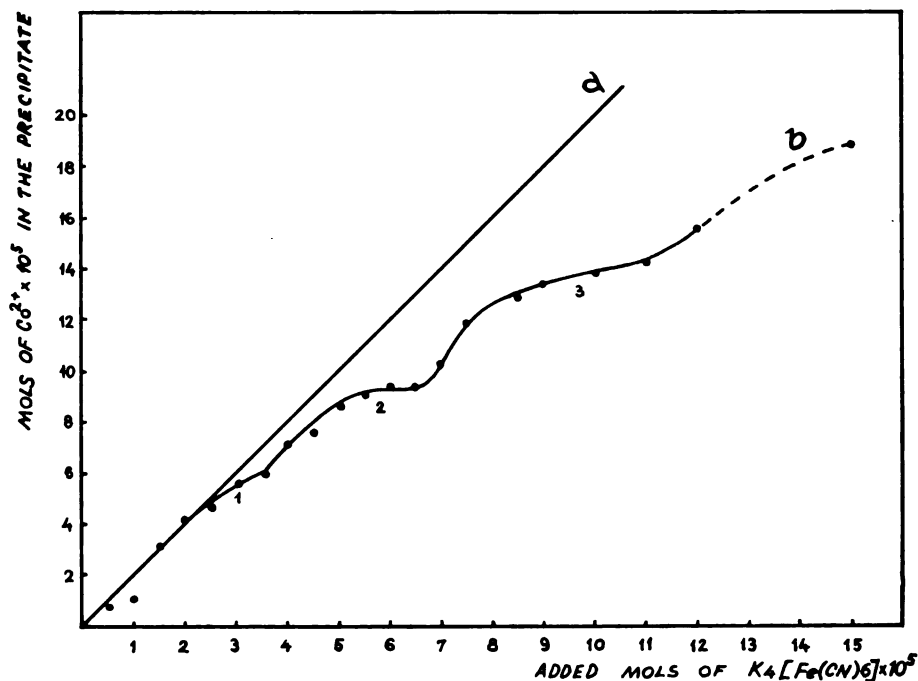


Fig. 1 — Results of the radiometric titration of a  $8 \times 10^{-3}\text{ M}$   $\text{CoCl}_2$  solution with a  $0.0501\text{ M}$  solution of  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . As radioactive indicator  $^{60}\text{Co}$  was used. Curve *a*: calculated; curve *b*: experimental.

From the results of the radiometric titration (Fig. 1) it can be concluded that the precipitates incorporate potassium in place of  $\text{Co}^{2+}$  ions. This was the reason for carrying out experiments where  $\text{Co}^{2+}$  was precipitated with a definite amount of  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , but in the presence of an excess of  $\text{K}^+$  or  $\text{Cs}^+$  ions, in order to establish the degree of incorporation of alkali cations of different crystal radius, and to determine the stoichiometric composition of such precipitates.

The influence of potassium and cesium on the precipitation of cobalt was investigated in the following way. The solutions were prepared in the same way as described above. The initial cobalt concentration was maintained constant ( $2.0 \times 10^{-4}$  mols total) and the concentration of added  $\text{KCl}$  or  $\text{CsCl}$  was varied. The precipitation was in all cases done with  $6 \times 10^{-5}$

mols of  $K_4[Fe(CN)_6]$ . The amount of precipitated cobalt, potassium, and cesium was measured by labeling the appropriate cation with its radioisotope ( $^{60}Co$ ,  $^{42}K$  and  $^{137}Cs$ ). The equivalent ratios of Co:K and Co:Cs in the precipitate, as a function of concentrations of KCl and CsCl, respectively, are shown in Fig. 2.

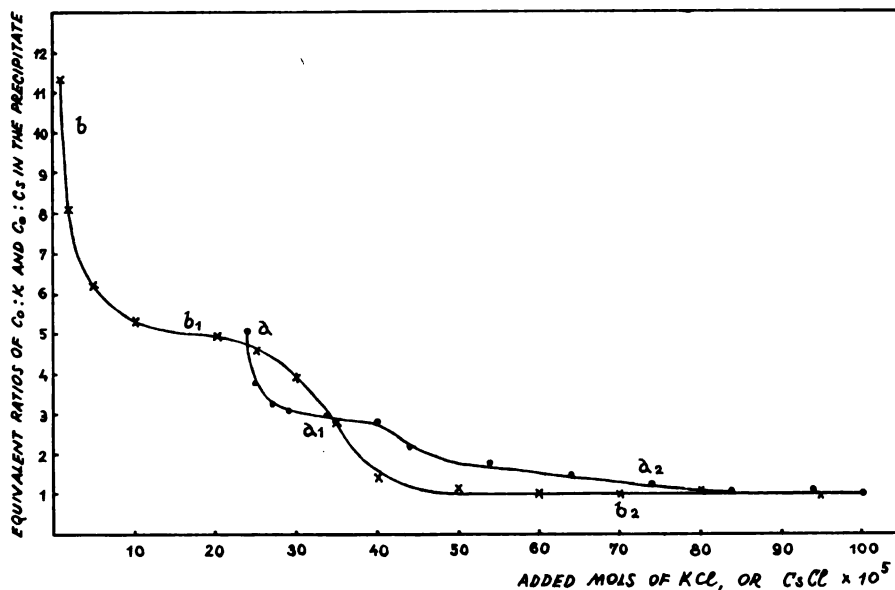


Fig. 2 — Change in the equivalent ratio Co:K (curve *a*) and Co:Cs (curve *b*) in the precipitate as a function of resp. KCl, CsCl concentrations. In all the cases  $20 \times 10^{-5}$  mols of cobalt were precipitated with  $6 \times 10^{-5}$  mols  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

*b*) Isolation of various forms of cobaltous potassium hexacyanoferrate(II). According to the obtained data, described in Sec. a), four different forms of cobaltous potassium hexacyanoferrate(II) were precipitated and isolated. The conditions for their preparation are given in Table 1.

TABLE 1

Experimental conditions for the synthesis of isolated cobaltous potassium hexacyanoferrate(II)

Stoichiometric ratio Co:K:Fe	Added $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.0501 M (ml)	Volume of $CoCl_2$ solution (ml)	Molarity of $CoCl_2$ solution $\times 10^3$	Abbreviated* designation of isolated crystals
2:0:1	36**	464	8.62	100% Co
1.68:0.68:1	24	476	8.50	84% CoK
1.44:1.12:1	36	470	8.51	72% CoK
1.10:1.90:1	36	464	8.62***	55% CoK

\* For the sake of simplicity, percentages of cobalt to iron are taken.

\*\* In this case the precipitation was done with  $H_4[Fe(CN)_6]$ , which was synthesized by passing  $K_4[Fe(CN)_6]$  solution through a column with a Dowex  $50 \times 8$  cation exchanger in its  $H^+$  form. The solution formed was used immediately.

\*\*\* Besides cobalt this solution contained potassium in a concentration of  $3.22 \times 10^{-2} M$ .

The  $K_4[Fe(CN)_6]$  solution was being added in the course of two hours, under constant stirring, at ambient temperature. In order to facilitate the filtration, the precipitates were left for 24 hours. They were washed with water until  $Co^{2+}$  disappeared in the filtrate. The precipitates were dried in air up to a constant weight.

The stoichiometric ratio of cobalt to potassium and iron was obtained by a direct analysis. The cobalt and iron content was determined by polarography, and potassium by flame photometry. The results are shown in the first column of Table 1.

c) *The solubility of the crystalline precipitates in water.* The solubility was determined by the radiometric method. The isolated crystals were in one case labeled with  $^{60}Co$  and in another the iron of the hexacyanoferrate (II) group with  $^{55,59}Fe$ . The two results were in agreement within the limits of experimental error. The solubilities in the interval of  $20^\circ$  to  $40^\circ C$  are shown in Table 2.

TABLE 2

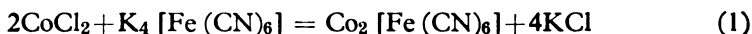
*Solubility (%R) of the isolated crystal precipitates in water between  $20^\circ$  and  $40^\circ C$ .*

$t, ^\circ C$	100% Co %R $\times 10^{4*}$	84% CoK %R $\times 10^4$	72% CoK %R $\times 10^4$	55% CoK %R $\times 10^4$
20	4.1	20.0	39.2	14.2
25	8.2	27.2	55.4	18.2
30	9.4	27.2	71.5	21.8
35	6.8	16.0	46.9	19.1
41	10.3	28.0	66.2	20.0

\* %R is expressed in grams of the air-dried isolated crystal precipitate dissolved in 100 g of saturated solution.

#### DISCUSSION OF RESULTS

The radiometric titration curves show that the increase of cobalt in the precipitate cannot be accounted for by the simple reaction:



The experimentally obtained curve deviates appreciably from the calculated one, as shown in Fig. 1. The cobalt content in the precipitate decreases as more  $K_4[Fe(CN)_6]$  is added. This can be explained only by a simultaneous inclusion of both cobalt and potassium into the precipitate. The experimental curve shows a non-linear change of the cobalt content in the precipitate (denoted by 1, 2, and 3 on curve *b*, Fig. 1), indicating definite stoichiometric ratios of cobalt to potassium. This means that there is no continuous incorporation of potassium in the precipitate. The dotted portion of curve *b* is uncertain owing to the formation of a finely dispersed solid phase, which cannot be completely separated from the liquid. It was found that the precipitate is most easy to filtrate when only one half of the available cobalt has reacted.

In the case of cobalt precipitation with  $6 \times 10^{-5}$  mols of  $K_4[Fe(CN)_6]$ , the latter reagent is the only source of potassium in the solution and the precipitate has an equivalent ratio  $Co:K=10:2$ . The stoichiometric equation can be thus written as:

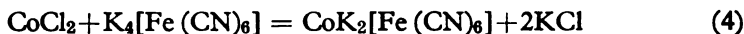


The increase of KCl concentration in the initial solutions leads to a decrease of the  $Co:K$  equivalent ratio from 5 to about 3 (Fig. 2, the part of curve *a* marked with  $a_1$ ). The consequence is a transformation of the precipitated crystals and the corresponding equation is:



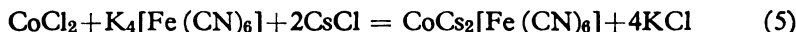
which is consistent with the results of the radiometric titration (Fig. 1, the part of curve *b* marked with 3).

A further increase of KCl concentration leads to crystals still richer in potassium:



where the  $Co:K$  equivalent ratio becomes unity (Fig. 2, the part of curve *a* marked with  $a_2$ ). The formation of the crystals defined by Eq. (4) occurs only when the  $K:Co$  equivalent ratio in the initial solution exceeds 2.25.

The influence of cesium on the precipitate formed is shown in Fig. 2, curve *b*. The formation of the crystals  $CoCs_2[Fe(CN)_6]$  is preceded by a series of intermediate precipitates (Fig. 2, curve *b* marked with  $b_1$  and  $b_2$ ). At lower concentrations of cesium, the precipitate formed contains both cesium and potassium from  $K_4[Fe(CN)_6]$ . In this intermediate region, cobalt, cesium and potassium are found in various ratios. The reaction:



occurs at lower ratios of  $Cs:Co$  in the initial solution (at all equivalent ratios above 1.25) compared to the case of potassium without cesium.

According to these considerations it is possible to define two limiting cases: i) when the potassium or cesium concentration tends to zero, the crystals in the precipitate have the composition  $Co_2[Fe(CN)_6]$ , (Eq. (1) and Fig. 1); ii) when the concentration of potassium in the solution becomes twice the equivalent of cobalt concentration,  $CoK_2[Fe(CN)_6]$  is being formed (Eq. (4)). When the concentration of cesium exceeds the equivalent cobalt concentration by 25%, the crystals formed are  $CoCs_2[Fe(CN)_6]$ , (Eq. (5)). The tendency of cesium to precipitate with cobalt in the cobaltous hexacyanoferrate(II) is more pronounced than in the case of potassium. This fact might be explained by the greater crystal radius of cesium ( $r_K = 0.133$  nm,  $r_{Cs} = 0.161$  nm).

Between these two limiting cases a series of intermediate precipitates are formed, with various contents of cobalt and potassium or cobalt and cesium. It is possible to isolate some of them (Eqs. (2) and (3) and Fig. 1, the parts of curve *b* marked with 2 and 3).

According to these experimental results, the conditions for the synthesis of the four crystalline precipitates are given by Eqs. (1) to (4). Their composition is shown in Table 1 as a stoichiometric ratio Co:K:Fe. Due to the lack of knowledge of the actual molecular weights, the isolated non-stoichiometric crystals could not be represented by appropriate formulae. The crystals with a ratio Co:K:Fe = 2:0:1 were synthesized using  $H_4[Fe(CN)_6]$ , which shows that the  $H^+$  ion does not enter the crystals. A study of the water content of the isolated crystals is a subject of further investigations, which will be reported elsewhere.

The solubility of the isolated crystals in water does not increase continually with increasing temperature, as shown in Table 2. There are two turning points, at about 30° and about 35°C. These points represent reversible transformations, since they occur at increasing and decreasing temperatures. These transformations can be explained by changes in the water content, confirmed in a further investigation (to be published).

It should be noted that the solubility of the intermediate crystals is higher than those representing the two limiting cases. This is probably a consequence of a more defective structure, if the intermediate crystals are considered as non-stoichiometric conglomerates.

#### ACKNOWLEDGEMENT

We wish to thank Prof. Milenko Šušić and Prof. Slobodan Ribnikar, Faculty of Science, Belgrade, for their interest in our work and for helpful discussions.

#### S U M M A R Y

The conditions for synthesis of cobaltous hexacyanoferrate (II), containing potassium and cesium, were investigated. It was found that cesium has a greater affinity for the formation of non-stoichiometric crystals, compared to potassium. Cobaltous hexacyanoferrate(II) in a pure state cannot be obtained if a  $K_4[Fe(CN)_6]$  solution is used. Crystals of various potassium contents are formed up to a limiting case where the equivalent ratio Co:K=1. The following stoichiometric ratios Co:K:Fe for four isolated crystalline precipitates were found:  $Co_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_{1.68}K_{0.68}[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_{1.44}K_{1.12}[Fe(CN)_6]$  and  $Co_{1.10}K_{1.90}[Fe(CN)_6]$ .

The solubility of these crystals in water was determined in the temperature interval of 20°–40°C.

Institute of Physical Chemistry,  
Faculty of Science, University  
of Belgrade, Belgrade

Received January 31, 1973

## ИЗВОД

ОСОБИНЕ КОБАЛТО-КАЛИЈУМ-ФЕРОЦИЈАНИДА  
I. СИНТЕЗА И РАСТВОРЉИВОСТ У ВОДИ

ОД

ТАТЈАНЕ ЂЕРАНИЋ И ЛОВОРКЕ ШАРУНАЦ

Испитивани су услови за синтезу кобалто-фероцијанида са калијумом и цезијумом у свом саставу. Установљено је да цезијум има већу склоност према грађењу сложених талога него калијум. Чист кобалто-фероцијанид не може да се синтетизује ако се за таложење користи раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Граде се талози са променљивим садржајем калијума и кобалта до граничног случаја када је у кристалима талога еквивалентни однос  $Co : K = 1$ . Изолована су четири талога са следећим стехиометријским саставом:  $Co_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_{1.68}K_{0.68}[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_{1.44}K_{1.12}[Fe(CN)_6]$  и  $Co_{1.10}K_{1.90}[Fe(CN)_6]$ .

Одређена је и растворљивост ових изолованих кристалита у води у температурском интервалу од  $20^{\circ}$ — $40^{\circ}C$ .

Институт за физичку хемију,  
Природно-математички факултет,  
Универзитета у Београду  
Београд

Примљено 31. јануара 1973.

## REFERENCES

1. Tananaev, I. V., Levina, M. I., *Zh. Neorg. Khim.*, **2**, 576 (1957).
2. Tananaev, I. V., Glushkova, M. A., *Zh. Neorg. Khim.*, **2**, 586 (1957).
3. Pyatnitskii, I. V., *Analiticheskaya Khimiya Kobalta*, Izdat. Nauka, Moskva, 1965, p. 130.
4. Eristavi, D. I., Brouček, F. I., Tsvitshivadze, T. A., *Zh. Ahal. Khim.*, **14**, 631 (1959)





THE KINETICS AND MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL  
DEPOSITION AND DISSOLUTION OF ZINC IN ACID  
SULFATE SOLUTIONS\*

by

SVETOMIR A. HADŽI JORDANOV and DRAGUTIN M. DRAŽIĆ

The kinetics and mechanism of the electrochemical deposition and dissolution of zinc has been investigated by many authors during the last two decades. These investigations have been made with zinc amalgams and solid zinc electrodes in all pH ranges from acid to alkaline, and in the presence of various anions including those forming stable complexes with zinc ions. A more detailed review of the relevant literature is given elsewhere (1, 2, 12).

The results published, particularly for the solid zinc electrode in acid pH region, differ in many respects, and in some cases are even contradictory. This resulted in several proposed mechanisms for the zinc electrode reaction.

So, Kravtsov and Zverevich (3) suggested a two-electron exchange reaction



Losev and Budev (4) suggested the following two stepwise one-electron reactions:



with the intermediate formation of a monovalent  $\text{Zn}^+$  ion.

Lorenz (5) interpreted his faradaic impedance measurements by the two-electron exchange reaction step followed by a slow surface diffusion of zinc adions



Some other mechanisms involving the simultaneous or stepwise exchange of more than two electrons were also suggested (6, 7), but since they involve the exchange of more than two electrons they should be considered as highly improbable (8).

\* Presented at the 15th Meeting of Chemists of S. R. Serbia, Novi Sad, January 1970

In this work the kinetics of zinc deposition and dissolution on solid zinc electrode was followed galvanostatically in zinc sulfate solutions at various concentrations of zinc ions, over the pH range 0.5–5.

## EXPERIMENTAL

The test electrodes were made of zinc rods (Merck, p.a. 2.5 mm in diameter) plugged into a Teflon holder. Before each set of measurements the zinc surface was renewed with emery paper and then anodically dissolved 10 minutes with 20 mA/cm<sup>2</sup>. In about 15 minutes after such treatment the electrode potential would stabilize with fairly good reproducibility within 10 mV.

The measurements were done in zinc sulfate solutions at different concentrations of Zn<sup>2+</sup> ions (0.03–1 M), and pH (0.5–5). In some experiments when hydrogen evolution was followed, the solutions used contained the equivalent amounts of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> only. All the solutions were prepared by dissolving the appropriate amounts of recrystallized p.a. grade ZnSO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to make the total ionic strength equal 3.5 to 4 and small amount of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to obtain the desired pH. The water used for solution preparation and final washing of the cell was triply distilled. Before the last distillation performed in an all Pyrex glass still under purified nitrogen stream, 2 g/l of purified active charcoal was added to bidistilled water, left for 24 hours, and water decanted.

A Pyrex glass three-compartment cell of the standard type (cf. (9)) was used for the measurements. Before each set of measurements it was cleaned in 1:1 mixture of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>. During the experiments the electrolyte and cell were permanently flushed with prepurified hydrogen.

The electrical circuitry and instrument used for the galvanostatic measurements were similar to those described elsewhere (10). All the potentials are referred to the standard hydrogen potential scale. The measurements were made at room temperature.

## RESULTS

### *Corrosion Potentials*

The corrosion potential measurements revealed the practical independence of the corrosion potential on pH over the whole pH range examined in 1 M zinc ion solutions. However, at lower concentrations of Zn<sup>2+</sup> ions, as shown in Fig. 1 for 0.01 M ZnSO<sub>4</sub>, the corrosion potential had the S shape dependence on pH. (Fig. 1.) At higher pH values the corrosion potential approaches the reversible Zn/Zn<sup>2+</sup> potentials. At lower pH values the real corrosion potential should be evaluated taking into account that the liquid junction potential is also pH dependent and that the real corrosion potential should be obtained when the liquid junction potential is subtracted from the experimentally measured values. The dashed line in Fig. 1 was obtained when the corrections for the liquid junction potentials, calculated according to the Henderson's equation (13), were taken into account. The slope of the corrosion potential dependency in the linear part was 32 mV/pH.

### *Transients*

Cathodic and anodic transients showed typical behavior as already observed in some electrochemical systems involving solid metal as the electrode material (cf. (10)). At lower current densities the galvanostatic transients had the normal shape with well defined steady state overpotential values. At larger current densities, a superpolarization peak appeared at

the beginning of the steady state plateau (cf. (10)). At much higher cathodic overpotentials transition times were observed with the subsequent transition into the hydrogen evolution reaction.

The agreement within 20% between the experimental transition times and those calculated using Sand's equation clearly showed that the first plateau of the cathodic transient corresponded to the zinc deposition reaction. Therefore the cathodic  $E$ - $\log i$  curves were constructed using the values of the potentials at the plateau.

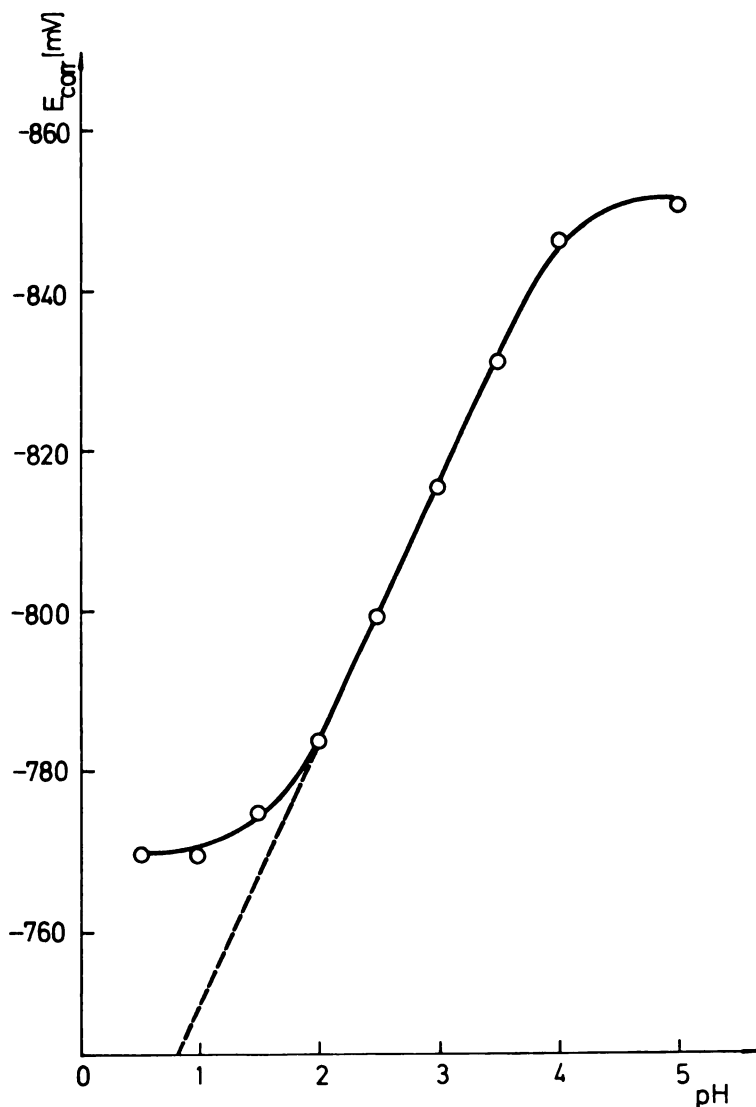


Fig. 1 — Corrosion potential as a function of solution pH for a solution containing 0.01  $M$  of  $Zn^{2+}$  ions. Dashed line-values corrected for diffusion potential.

The anodic transients at lower current densities had the usual shape, while at higher current densities had a superpolarization peak similar to that at the cathodic transients (cf. (10)), being larger the larger current density applied. After this peak the potential stabilized in a short time at a slightly lower, steady state value, which was used later for constructing  $E$ -log  $i$  curves.

From the initial slope of the galvanostatic transients the electrode capacitances were estimated. For 0.1 M  $ZnSO_4$  solutions the values are presented in Table 1.

TABLE 1  
The zinc electrode capacitances in 0.1 M  $ZnSO_4$  solution as a function of pH

pH	0.5	1	1.5-5
Capacitance $\mu F/cm^2$	125	108	$83 \pm 3$

Similar values were obtained for other  $Zn^{2+}$  ion concentrations.

The cathodic transients for hydrogen evolution only ( $Na_2SO_4 + H_2SO_4$  solutions), had two plateaux, the first corresponding to  $H^+$  discharge, and the second to  $H_2O$  discharge.

#### Anodic steady state polarization curves

The anodic steady state polarization curves showed the independence on concentration of  $Zn^{2+}$  ions at constant pH, and dependence on pH at constant  $Zn^{2+}$  ion concentration, as exemplified in Figures 2 and 3. The

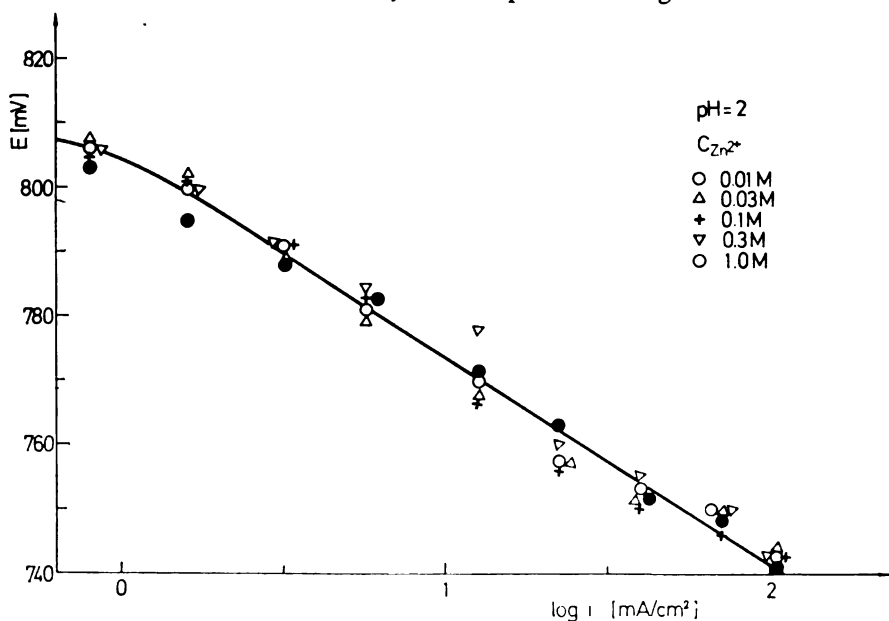


Fig. 2 — Steady state anodic polarization curve for different  $Zn^{2+}$  ion concentration at  $pH = 2$ .

character of the pH dependence can be seen more clearly from Figure 4 in which the logarithms of the anodic current densities at constant potential of  $-760$  mV are plotted versus pH for solutions containing  $1$  M  $\text{ZnSO}_4$ .

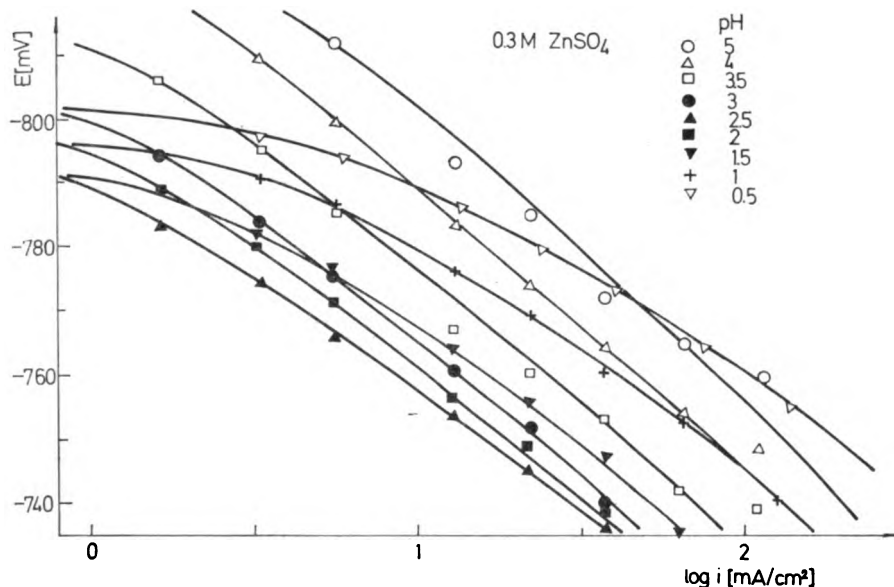


Fig. 3 — Steady state anodic polarization curves for  $0.3$  M  $\text{ZnSO}_4 + 1$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions at different pH values.

Similar graphs were obtained for other  $\text{ZnSO}_4$  concentrations. In all the cases the diagrams have minima in solutions having a pH of about 2. However, if the corrections of the experimental points for liquid junction potential are applied the dashed line dependence is obtained, with the practical disappearance of the minimum. The corrected points would indicate at first sight still the existence of the minimum, but taking into account that the deviations of the corrected points from the dashed line correspond to less than a  $5$  mV change of potential, and also the possible errors in the experimental measurements and Henderson's equation calculations, we would hesitate to ascribe to this deviations any significance. In the pH range  $2-4$  the pH dependence is well expressed by the slope  $d \log i_a / d \text{pH} \approx 0.3$ .

In all the cases the anodic steady state polarization curves exhibited the linear Tafel part in  $E$ - $\log i$  plots at higher current densities (see Fig. 2) with approximately the same slopes  $dE/d \log i \approx 40$  mV. However, for solutions with a  $\text{Zn}^{2+}$  ion concentration higher than  $0.3$  M, or solutions with low pH values, the curvatures of the polarization curves in the region of the lower overpotentials were much larger than one would expect according to the Butler-Volmer equation.

The simplest way to verify whether the experimental points follow the Butler-Volmer equation (i.e., whether the overpotentials measured are only

the charge-transfer overpotentials) is to replot the experimental data in the manner shown before by Despić and Bockris (11) in the  $\eta$ -log  $y$  diagrams, where

$$y = \frac{i_a}{1 - \exp\left(\frac{zF}{RT} \eta\right)} \quad (6)$$

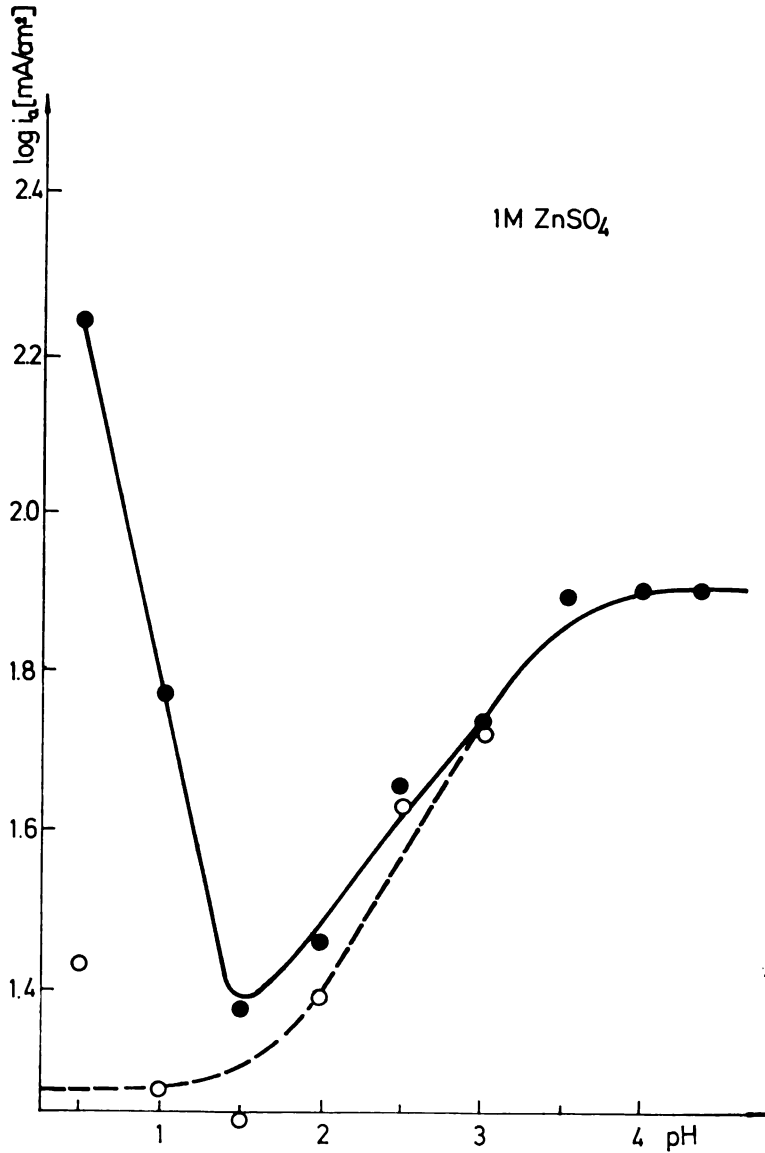


Fig. 4 - Log  $i_a$  (at -760 mV) - pH dependence

Any deviation of the experimental points from the straight line dependence indicate the existence of some additional kind of overpotential, besides the charge-transfer overpotential, In Fig. 5a such a plot is shown for

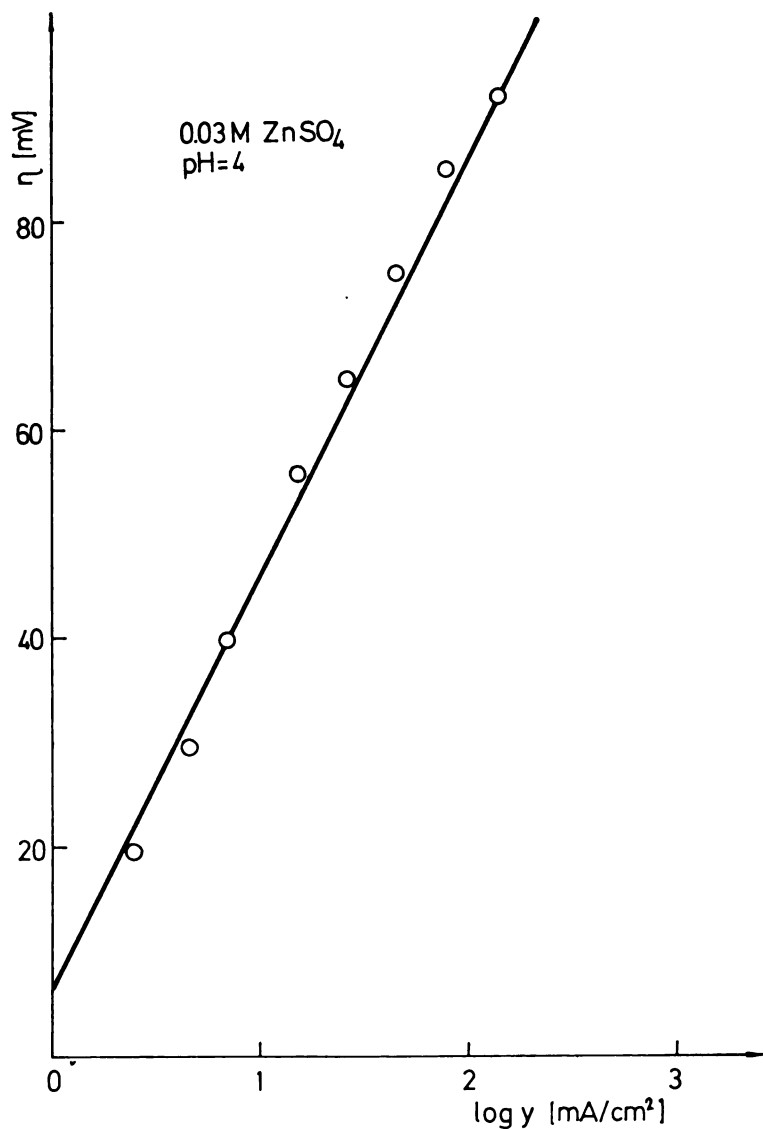


Fig. 5a -  $\eta$ -log  $y$  plot for anodic dissolution at pH=4 in 0.03 M ZnSO<sub>4</sub>,

0.03 M zinc sulfate solution at pH=4, with practically all the points following a straight line and a slope of 40 mV. However, as shown in Fig. 5b for 1M ZnSO<sub>4</sub> solution at pH=4, there is some additional overpotential



in the region of overpotentials lower than ca. 30 mV. This would be a typical case if the surface diffusion of Zn adions were the rate determining step in the proces of zinc deposition and dissolution (11). The same effect was obtained for the cathodic polarizations.

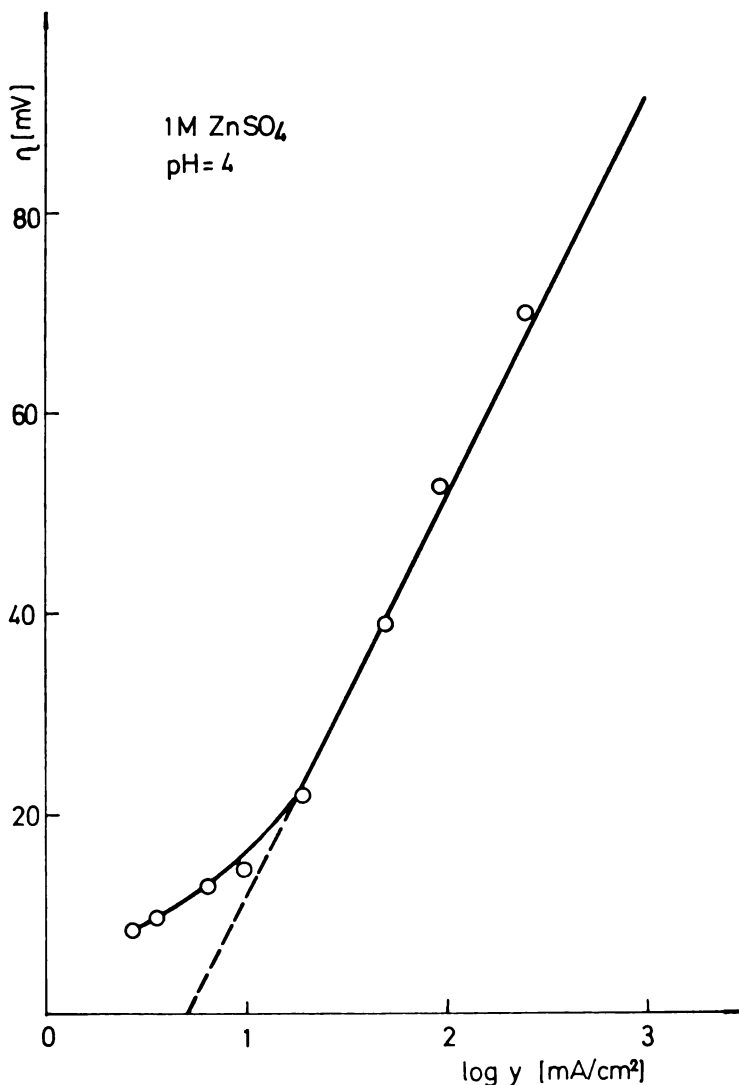


Fig. 5b -  $\eta$ -log  $y$  plot for anodic dissolution at pH=4 in 1 M ZnSO<sub>4</sub>.

*Cathodic steady state polarization curves in ZnSO<sub>4</sub> solutions*

Since the potentials for zinc deposition are very negative, the deposition of zinc is always accompanied by hydrogen evolution. Depending on the pH of the solution and Zn<sup>2+</sup> ion concentration, the current efficiency

for zinc deposition can vary considerably, the lowest being at low pH's and low  $Zn^{2+}$  ion concentrations. This can easily be concluded by comparing the cathodic polarization curves shown in Figures 6 for solutions containing  $Zn^{2+}$  ions (when simultaneous Zn deposition and  $H_2$  evolution occurs) and Figure 7a representing the steady state  $H_2$  evolution from the corresponding, but  $Zn^{2+}$  ion free solutions.

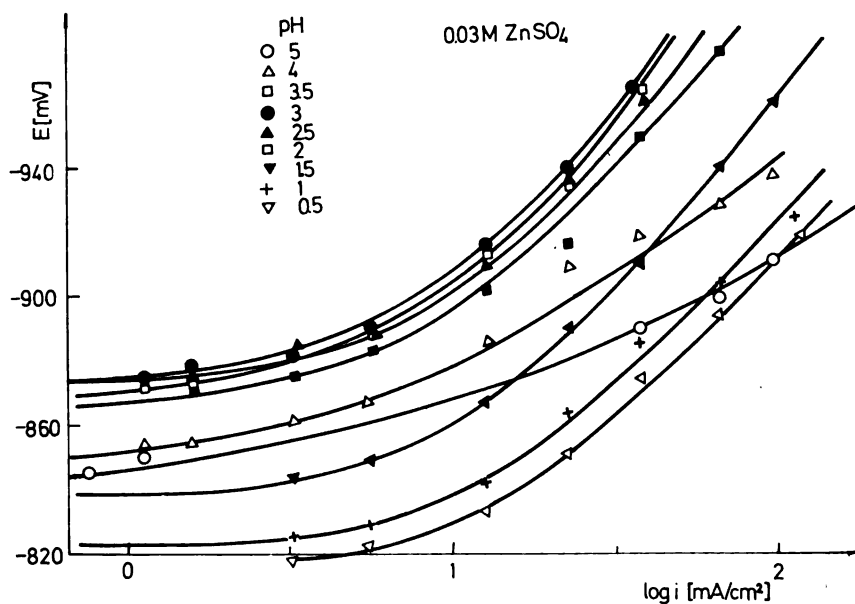


Fig. 6 — Steady state cathodic polarization curves for a 0.03 M  $ZnSO_4$  solution at various pH values.

The cathodic polarization curves have the linear Tafel region with the values of the slope ranging between 80 mV at higher pH to 140 mV at lower pH.

When values of the logarithm of the current densities at a constant potential ( $-850$  mV) were plotted versus  $Zn^{2+}$  ion concentration, a linear relationship was obtained, as shown in Figure 8 (open circles), with the slope  $d \log i / d \log c_{Zn^{2+}} = 1$ , i.e. the reaction order of  $Zn^{2+}$  ions of unity.

#### *Cathodic evolution of hydrogen*

In a separate series of experiments the cathodic evolution of hydrogen was followed in a similar manner but in solutions containing only  $Na_2SO_4$  and  $H_2SO_4$  to adjust the pH. The steady state polarization curves exhibiting the diffusion controlled  $H^+$  discharge are shown in Figure 7a, while the polarization curves constructed by taking only the charge transfer overpoten-

tials from the galvanostatic transients are shown in Figure 7b. When the logarithms of current densities at a constant potential ( $-970$  mV) are plotted versus pH, a linear dependence with the slope  $d \log i/d \text{pH} = -1$  (i.e.

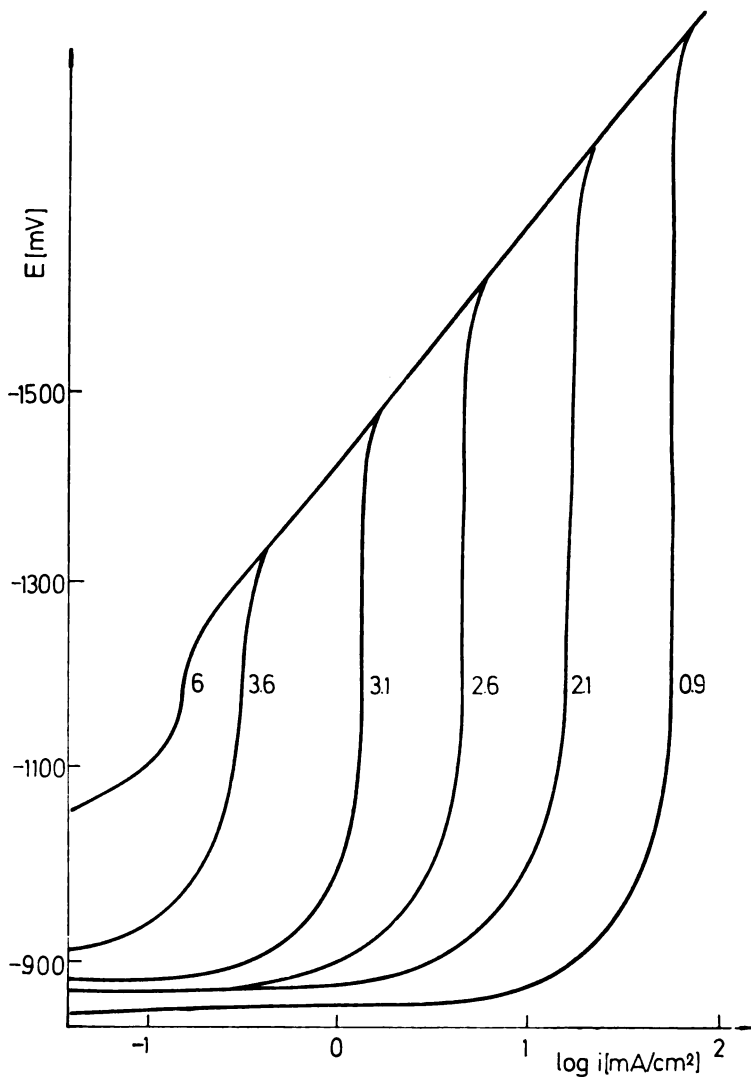


Fig. 7a — Steady state cathodic polarization curves for hydrogen evolution for solutions of different pH values, but in the absence of  $\text{ZnSO}_4$ .

reaction order of  $\text{H}^+$  ion discharge equal to 1) is obtained. At  $\text{pH} > 4.5$  a change in the slope to horizontal line is observed indicating the transition of the hydrogen evolution reaction from the  $\text{H}^+$  discharge to  $\text{H}_2\text{O}$  discharge mechanism.

## DISCUSSION

## a. pH dependence of the anodic process

It has been established elsewhere (10) that the electrochemical kinetics of some transition metals (Fe, Co, Ni) is affected by the pH of the solution, indicating that one  $\text{OH}^-$  ion (or its equivalent) is involved in the rate determining step. As shown in Fig. 4, the kinetics of anodic dissolution of zinc is also affected by pH, even though in a much more complex way, indicating that the pH effect has a nature different from that in the former case. There is a clear difference between the behavior in the region of  $\text{pH} < 2$ , where

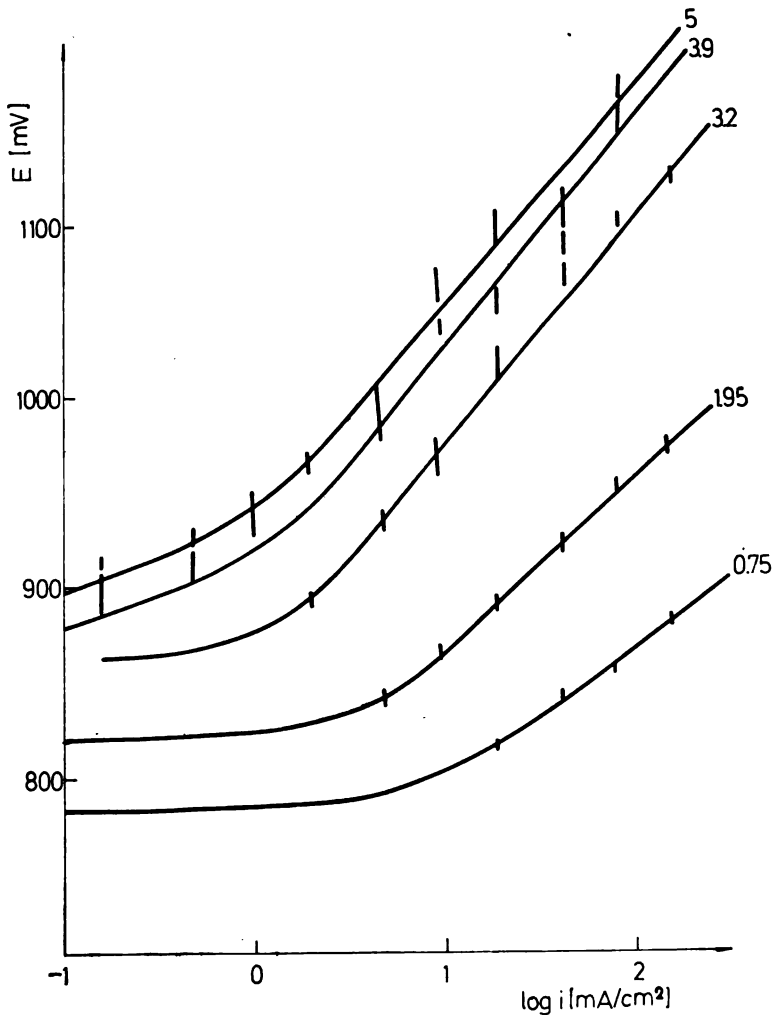


Fig. 7b - Cathodic polarization curves for hydrogen evolution obtained from transients (only activation polarization).

the reaction is practically pH independent and the behavior in PH region above 2 where the formal reaction order of about 0.3 in respect to  $\text{OH}^-$  ions is observed.

Hence, for a pH region below about 2 the following kinetic relation can be written

$$i_a = k_1 \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} E\right) \quad (7)$$

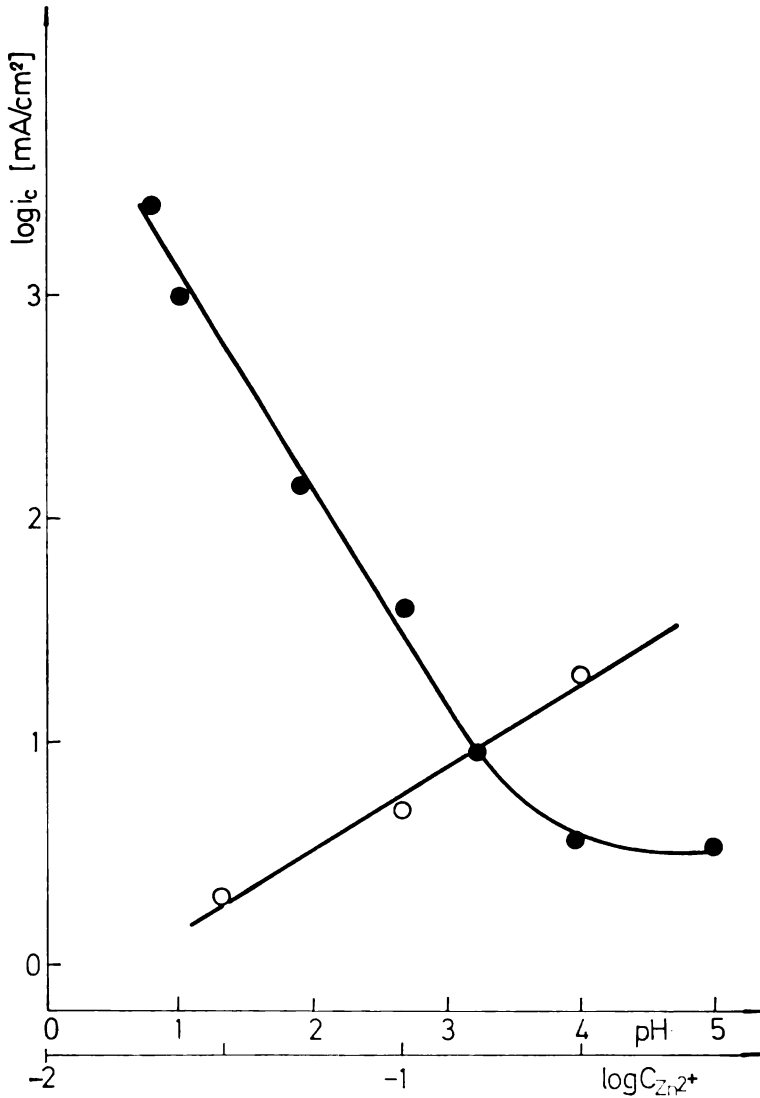


Fig. 8 — Log  $i$ -log  $c$  plots for  $\text{Zn}^{2+}$  deposition (open circles) at  $-850$  mV and hydrogen evolution (solid circles) at  $-970$  mV.

while for the pH region 2—4 the relation

$$i_a = k_2 \cdot a_{\text{OH}^-}^{0.3} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} E\right) \quad (8)$$

is valid. In both cases the transfer coefficient is  $\alpha_a = 1.5$ .

Even though the experimental reaction order 0.3 for  $\text{OH}^-$  ions points out that these ions are involved, in the appropriate stoichiometry, in the reaction preceding the rate determining step, it is difficult to accept that the mechanism is basically different in these two pH regions. Also, a reaction order of 0.3 for  $\text{OH}^-$  should mean the interaction of three metal ions with one  $\text{OH}^-$  ion, which is very improbable.

The role of anions is often disregarded in analysing the reaction mechanisms, particularly if simple inorganic ions are present. One of the reasons for that is the lack of reliable data for possible interactions of metal ions with those simple ions.

It is known, however, that  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions interact forming ion pairs with a stability constant of about 200 (14). On the other hand, the second dissociation constant of sulfuric acid is about  $10^{-2}$ , indicating that most sulfate ions at a pH below 2 are in the form of  $\text{HSO}_4^-$  ions.

It is not possible to give a full account, on the basis of the experimental data obtained, why the pH effect is as observed. However, having in mind the mentioned tendency of zinc ions to form ion pairs with  $\text{SO}_4^{2-}$  ions, and possibly with  $\text{HSO}_4^-$  ions, we may envisage the situation in which the total quantity of zinc ions is partly ion-paired with these two kinds of ions, while the rest is in simple hydrated form. Since the interaction of  $\text{Zn}^{2+}$  ions with other particles affects the ground state energies, the rates of the reactions (i.e., current densities) should be different depending on which type of particle is predominantly reacting at the electrode.

Since by change of pH the ratio of  $\text{HSO}_4^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions is changed, this also affects the distribution of  $\text{Zn}^{2+}$  ions in three possible forms. Hence, the observed pH dependence might be explained in terms of predominance of  $\text{Zn} \cdot \text{SO}_4$  ion pairs at  $\text{pH} > 2$  and their reaction at the Zn electrode, while at  $\text{pH} < 2$  either simple hydrated  $\text{Zn}^{2+}$  ions or possible  $\text{Zn} \cdot (\text{HSO}_4)_2$  ion pairs are the reacting species. The lack of any quantitative data on ionic equilibria in such a system does not permit any quantitative interpretation of the proposed hypothesis.

#### b. Surface diffusion phenomena

The appearance of additional overpotential besides the activation overpotential at lower current densities (see Fig. 5) indicates the surface diffusion of Zn adions as the slow step in this potential region. The fact that it appears only at higher concentrations of  $\text{Zn}^{2+}$  ions in solution can be explained by the fact that the  $i_0$  for zinc deposition increases with  $\text{Zn}^{2+}$  ion concentration, and therefore the rate of discharge reaction becomes higher than the surface diffusion, i.e., in this case surface diffusion is the rate determining step. A more detailed analysis of surface diffusion parameters obtained from transients will be given elsewhere.

c. *Cathodic polarization curves*

As shown in Fig. 7a the cathodic evolution of hydrogen in the pH range 2–5 is diffusion controlled, and hence the pH at the electrode surface is different for different electrode potentials.

It has been shown elsewhere (10) that for non-buffered solutions of electrolyte having concentrations sufficiently high so that the diffuse double layer effects can be neglected, the surface  $\text{OH}^-$  ion concentration,  $(C_{\text{OH}^-})_s$ , can be related to the bulk  $\text{OH}^-$  ion concentration,  $(C_{\text{OH}^-})_b$ , i.e. to pH by the equation

$$(C_{\text{OH}^-})_s = (C_{\text{OH}^-})_b \exp\left(-\frac{0.5}{RT} E\right) \quad (9)$$

This equation, originally derived for surface  $\text{H}^+$  ion concentration (hence, applicable to  $\text{OH}^-$  ions also), follows from the simple argument that each tenfold decrease of  $\text{H}^+$  ion concentration due to diffusional phenomena changes the reversible potential by 60 mV, and increases the activation overpotential by some further 60 mV (i.e.,  $i_{0,\text{H}^+} = k \cdot C_{\text{H}^+}^{0.5}$ ). Hence, a tenfold decrease of  $\text{H}^+$ , or increase of  $\text{OH}^-$  ion concentration is accompanied by a potential change of 120 mV.

If, as shown in anodic experiments, the zinc dissolution reaction (and, according to the principle of microscopic reversibility, the cathodic reaction as well), is pH dependent with an apparent reaction order of about 0.3, the equation for cathodic current can be written as

$$i_c = k \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} (C_{\text{OH}^-})_s^{0.3} \exp\left(-\frac{0.5F}{RT} E\right) \quad (10)$$

assuming that the first electron exchange in the  $\text{Zn}^{2+}$  ion discharge is the rate determining step (i.e.  $\alpha_c = 0.5$ ).

Substituting equation (9) into (10) one obtains

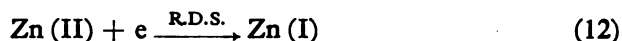
$$i_c = k \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot (C_{\text{OH}^-})_b^{0.3} \exp\left(-\frac{0.65F}{RT} E\right) \times m \quad (11)$$

from which one easily calculates the lower effective Tafel slope  $2.3 RT / 0.65 F = 93$  mV, as obtained experimentally for higher pH values.

Hence, at pH values lower than 2, when  $\text{H}_2$  evolution is still under activation control only, the experimental Tafel lines represent the sum of two parallel processes, each one having the slope of 120 mV. Hence, the overall Tafel line slope is again 120 mV.

At higher pH's of the solution, diffusion phenomena for  $\text{H}_2$  evolution produce surface pH changes and, since the zinc deposition reaction is pH dependent, it is likely that, through its effect on the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions and  $\text{Zn} \cdot \text{SO}_4$  ion pairs, the experimentally determined Tafel lines reflect this complex behavior by decreasing the slope to lower values.

On the basis of the experimental data and arguments given in the previous analysis the following mechanism can be proposed:



in which Zn (I) and Zn (II) represent a complex, probably ion paired particles of zinc ions with present anions, in this case  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{HSO}_4^-$ , or  $\text{Zn}^{2+}$  hydrated ion, depending on the actual pH.

#### S U M M A R Y

The kinetic parameters of zinc electrodeposition and dissolution reaction were measured galvanostatically at a solid Zn electrode in solutions containing different concentrations of  $\text{Zn}^{2+}$  ions (0.01–1 M) and at different pH values (0.5–5). The anodic Tafel slopes were about 40 mV, while the cathodic ones varied from 120 mV at lower pH values to about 80 mV at higher pH values. The polarization behavior, both in a steady state and during transients, indicates the surface diffusion of adions as the rate determining step at polarizations lower than 30 mV. The anodic reaction rate was found to be pH dependent in the pH range 2–4, which is explained by a change in the effective  $\text{SO}_4^{2-}$  ion concentration. The suggested reaction mechanism involves two stepwise one-electron exchange deposition reactions, the first reaction being the rate determining step, and slow surface diffusion of Zn adion, which is significant at low polarizations.

Institute of Chemistry, Technology  
and Metallurgy, Belgrade  
and

Faculty of Technology and Metallurgy,  
University of Belgrade, Belgrade

Received March 16, 1973

#### ИЗВОД

#### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗАМ ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКОГ ТАЛОЖЕЊА И РАСТВАРАЊА ЦИНКА У КИСЕЛИМ СУЛФАТНИМ РАСТВОРИМА

од

СВЕТОМИРА А. ХАЦИ ЈОРДАНОВА и ДРАГУТИНА М. ДРАЖИЋА

Галваностатском методом су одређени кинетички параметри електрохемијског таложења и растварања цинка на чврстој цинковој електроди у растворима различитих концентрација  $\text{Zn}^{2+}$  јона (0,01–1 M) и различитог рН (0,5–5). Анодне Тафелове праве имале су нагиб од око 40 mV, док су се катодни нагиби мењали од 120 mV у киселим до око 80 mV у мање киселим растворима. Понашање електроде при пола-



ризацији како у стационарном стању тако и у прелазним периодима указује на спорост површинске дифузије адјона при поларизацијама мањим од 30 mV. Брзина анодне реакције је рН зависна у области рН 2 до 4, а ово је објашњено променом ефективне концентрације  $\text{SO}_4^{2-}$  јона у овој области. Предложени реакциони механизам укључује две ступњевите једноелектронске измене у катодној реакцији, где је први ступањ спор ступањ, као и спору површинску дифузију Zn адјона при малим поларизацијама.

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

Примљено 16. марта 1973

#### REFERENCES

1. Hadži Jordanov S., Master's Thesis, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, 1969.
2. D. Jovanović, PhD. Thesis, Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade, 1971.
3. Kravtsov, V. I., Zverevich, G. V., *Vestn. Leningr. Univ.*, **16**, 103 (1963).
4. Budov, G. M., Losev, V. V., *Zhur. Fiz. Khim.* **37**, 1461 (1963).
5. Lorenz, W., *Z. Phys. Chem. N. F.*, **19**, 377 (1959).
6. Zvereva, M. V., Rotinjan, A. L., *Zhurn. Prikl. Khim.* **39**, 1979 (1966), **39**, 2254 (1966).
7. Hurlan, T., *Acta Chem. Scan.*, **6**, 1337 (1962).
8. Bockris, J. O'M., Reddy A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, p. 991.
9. Bockris, J. O'M., Damjanović, A., in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Bockris, J. O'M., Ed.), Butterworths, London 1964 Chapter III.
10. Bockris, J. O'M., Dražić, D. M., Despić, A. R., *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961).
11. Despić, A. R., Bockris, J. O'M., *J. Chem. Phys.*, **32**, 389 (1960).
12. Bockris, J. O'M., Nagy, Z., Damjanović, A., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 285 (1972).
13. Kortüm, G., *Treatise on Electrochemistry*, Elsevier, London, 1965, p. 322.

## ПРОУЧАВАЊЕ ОСОБИНА ОКСИДНОГ СЛОЈА НА ЕЛОКСИРАНОМ АЛУМИНИЈУМУ ПОД КОРОЗИОНИМ УСЛОВИМА

од

СЛОБОДАНА К. КОНЧАР-ЂУРЂЕВИЋА, ОЛГЕ Б. ВУКОВИЋ,  
ВЛАДИМИРА Љ. ВУЈЧИЋА и АНЕ Ј. КРИЖАНИЋ

Циљ овог рада састоји се у проучавању особина елоксираниог слоја, који је изложен корозији у раствору натријумхидроксида под статичким, односно одређеним хидродинамичким условима.

Замисао нам је била да на елоксираним алуминијумским узорцима адсорбујемо боју и да третирањем овако обојених површина раствором натријумхидроксида растворимо оксидни слој, при чему би одређена количина боје из овог слоја прешла у раствор. Сматрали смо да овим испитивањима можемо да дођемо до квантитативних закључака о корозивно-заштитним особинама елоксираниог слоја и да добијемо извесну представу о његовој геометријској структури и адсорпционим особинама.

### ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Елоксирани слој се састоји од компактног баријерног слоја, дебљине 0,01 до 0,1  $\mu\text{m}$ , који се налази непосредно уз метал и порозног хидратисаног слоја, чија се дебљина креће до 50  $\mu\text{m}$ , а у специјалним случајевима и до 200  $\mu\text{m}$  (1). Геометријска структура и састав елоксираниог слоја још увек су предмет испитивања (2).

По G. Rummel-у (2) поре, које настају у елоксираниом слоју, имају облик конуса са јако хидратисаним зидовима. Ово је последица, по мишљењу поменутог аутора, хемијског дејства електролита на слој, коме су више изложени његови површински делови него унутрашњи у току елоксирања.

Аксонметријска шема геометријске структуре елоксираниог слоја, по Keller-у и сарадницима (3), добијена на електронском микроскопу, указује на чињеницу да се порозни хидратисани слој састоји од низа компактно сложених шестостраних призми, практично истих димензија. У центру сваке призме налази се канал поре, чија је осовина паралелна са ивицама призме. Пречник канала се незнатно смањује са дебљином елоксираниог слоја, док се изразито повећава само у близини спољашње површине.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

## Методика рада

У експерименталном делу рада елоксирани су плоче од алуминијумског лима, димензија  $2 \times 150 \times 450$  mm, са 99,5%-ним садржајем алуминијума.

Плоче су претходно одмашћене у 15%-ном воденом раствору NaOH са додатком 150 g/l NaCl, на температури од 50—60°C, 15 минута. После одмашћивања оне су „декапирани“ у 20%-ном раствору HNO<sub>3</sub>, 30 секунди. Алуминијумске плоче су затим елоксирани у 20%-ном раствору сумпорне киселине, са густином анодне струје 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Елоксирање је трајало 120 минута у кади од оловног лима, која је истовремено служила као катода. У току рада раствор за елоксирање је хлађен водом, тако да се његова температура кретала у распону  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

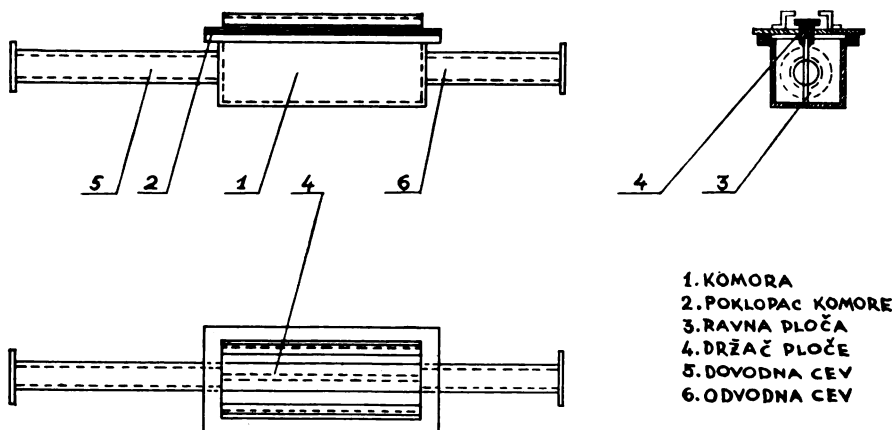
Пре бојења површина оксида је квашена водом, да не би дошло до капиларног упијања раствора боје и неправилне адсорпције (4). Бојење је трајало 2,5 часа у 0,2%-ном раствору боје за елоксирани алуминијум (Anoxydal MLW, Tiefschwarz производње Durand, Huyenil), при чему је долазило до равнотежног засићења елоксираниог слоја по његовој целој дебелини.

Обојене плоче су исечене и добијени су узорци димензија  $2 \times 70 \times 100$  mm, на којима су мерене локалне дебелине оксидног слоја и интензитети локалног обојења његове површине. На основу ових података процењене су вредности њихових средњих величина, као аритметичка средина појединачних мерења за сваки узорак.

Дебелина, одређена методом директне дилатометрије, на свим узорцима је износила око 60 μm са максималним, локалним, одступањем  $\pm 5\%$ .

Интензитет обојења, изражен рефлексijом, мерен је помоћу колориметра за равне површине који је конструисан у заводу за хемијско и металуршко инжењерство ТМФ у Београду (5, 6). Овим колориметром степен обојења се мери интензитетом дифузно рефлектоване светлости са једног cm<sup>2</sup> површине узорка, помоћу фотоћелије и галванометра.

После мерења дебелине слоја и степена обојења површине, узорци су излагани дејству 0,6%-ног раствора натријумхидроксида, под статичким условима, у времену од 2 до 40 минута. Растварање је вршено у киветама паралелопипедног облика, које су биле начињене од плекси-стакла. Употребљаване су кивете димензија:  $25 \times 100 \times 120$  mm. Кивете су пуњене раствором натријумхидроксида, температуре 20°C, тако да ниво раствора у њима буде 20 mm изнад горње ивице узорка. У зависности од времена растварања смањивала се дебелина оксидног слоја, интензитет обојења површине и концентрације алуминијума и боје у раствору.



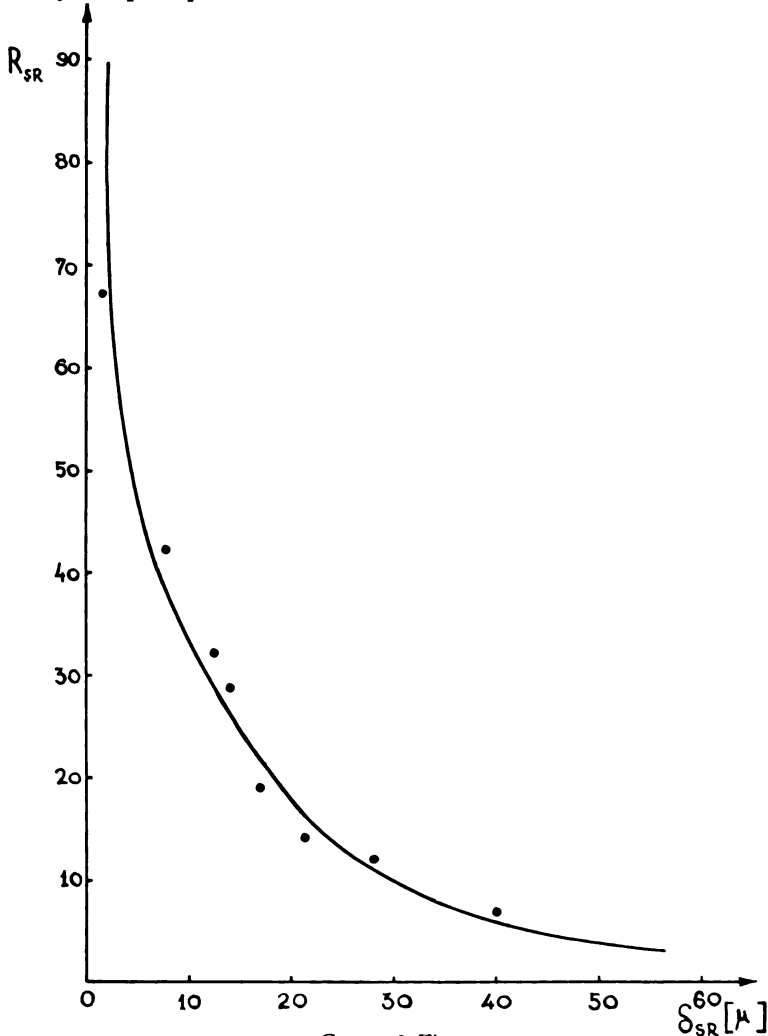
Слика 1 Figure

Шема коморе за испитивање корозије под одређеним хидродинамичким условима.  
Schematic view of the cell for investigation of corrosion under definite hydrodynamical conditions.

На узорцима су, после растварања, поново, одређене локалне вредности дебљине и интензитета обојења, на истим местима на којима су ова мерења вршена пре растварања. Концентрација боје у раствору мерена је фотоколориметром, а концентрација алуминијума комплексометријски, по Prišibil-у (7).

Применом наведене методе може да се проучава и корозија елоксираних слојева у струји раствора натријумхидроксида под одређеним хидродинамичким условима. У оквиру ових испитивања равне алуминијумске плоче, димензија  $2 \times 100 \times 300$  mm, елоксиране и равномерно обојене под раније наведеним условима, стављане су у средину коморе, димензија  $100 \times 100 \times 300$  mm, како је то на слици 1 показано.

Кроз комору је током огледа, струјао 0,025%-ни водени раствор натријумхидроксида. После 2,5 минута, колико је трајао оглед, плоче су вађене из коморе, а затим су колориметрисане.



Слика 2 Figure

Промена интензитета дифузно рефлектоване светлости са обојене површине,  $R_{SR}$ , у функцији дебљине обојеног елоксираниог слоја, преосталог после растварања,  $\delta_{SR}$ . Intensity changes in the diffuse reflected light from the dyed surface,  $R_{SR}$ , as a function of the thickness of the dyed anodized layer, remaining after dissolution,  $\delta_{SR}$ .

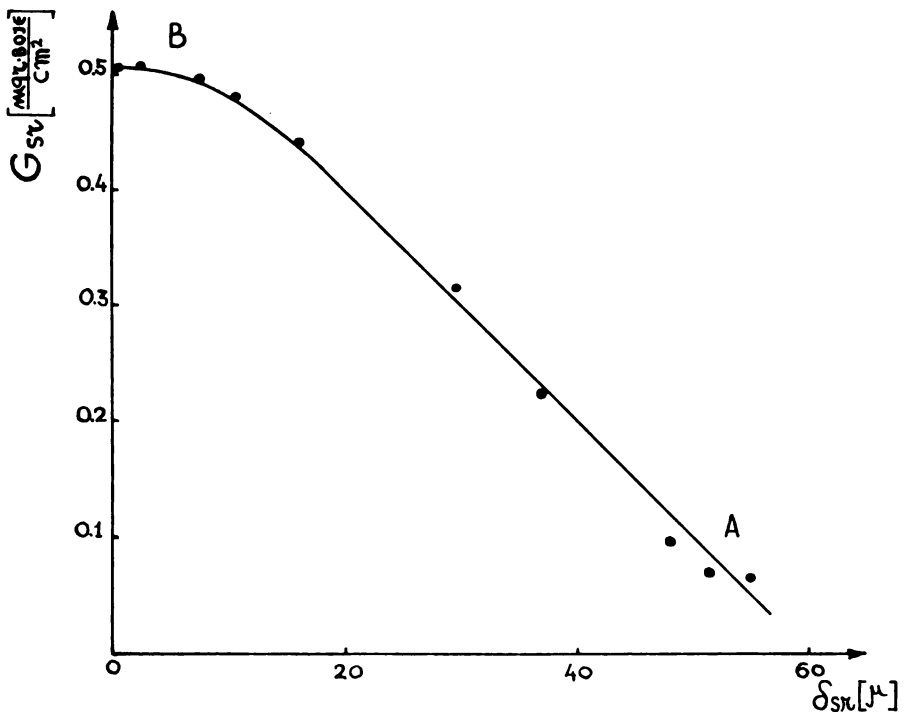
## ПРИКАЗ И ДИСКУСИЈА РЕЗУЛТАТА

Промена интензитета дифузно рефлектоване светлости, са обојене површине елоксираног слоја преосталог после растварања, мерена рефлексijом,  $R_{sr}$ , у функцији његове дебљине,  $\delta_{sr}$ , приказана је на слици 2.

Наведена зависност је представљена континуалном кривом линијом, што указује на диференцијално суперпонирање већег броја ефеката. Ово је последица истовременог растварања како површинских тако и дубинских делова слоја. У области спољашњег дела елоксираног слоја, од 60 до 15  $\mu\text{m}$ , знатној промени његове дебљине одговара мала промена интензитета обојења површине.

У унутрашњој области, међутим, ова промена је обрнута. То значи да спољашњи делови слоја, због веће активне површине која може да адсорбује, садрже скоро равномерно распоређену велику количину боје. У унутрашњим деловима адсорбована је мала количина боје, чија вредност нагло пада у области завршетка пора. Крива приказана на слици 2 може да послужи као баждарни дијаграм за одређивање локалних дебљина елоксираног слоја помоћу колориметра за равне површине.

Промена количине боје, која се пренесе у раствор са једног  $\text{cm}^2$  обојене елоксиране површине,  $G_{sv}$ , са променом дебљине слоја,  $\delta_{sr}$ , приказана је на слици 3.



Слика 3 Figure

Промена количине боје у раствору,  $G_{sv}$ , у функцији дебљине слоја,  $\delta_{sr}$ .  
Change of the dye quantity in solution,  $G_{sv}$ , as a function of the layer thickness,  $\delta_{sr}$ .

Ова крива се састоји од две, приближно, праве линије (А) и (В). Знатан нагиб праве (А), која се односи на спољашњи део елок西兰ог слоја, указује на велики садржај правилно распоређене боје у овој области. Унутрашњи део слоја садржи малу количину боје што се може закључити по незнатном нагибу праве (В).

На слици 4 приказана је промена разлике интензитета обојења површине пре и после растварања елок西兰ог слоја,  $\Delta R_{sr}$ , у функцији количине раствореног алуминијума са једног  $cm^2$  површине узорка  $A_{sr}$ .

Због zasiћености површинског дела елок西兰ог слоја бојом, великој количини алуминијума, која прелази у раствор, одговара мала промена интензитета обојења површине, док су код унутрашњег дела ови односи обрнути. Зависност приказана на слици 4 има значаја за примену ове методе на проучавање преноса масе у процесу корозије елок西兰ог алуминијума у раствору натријумхидроксида, где може да послужи као баждарни дијаграм.

Мерена је и брзина растварања, односно корозије, елок西兰ог слоја у раствору натријумхидроксида, променом количине раствореног алуминијума са површине од једног  $cm^2$  узорка,  $A_{sr}$ , у функцији времена,  $\tau$ , слика 5.

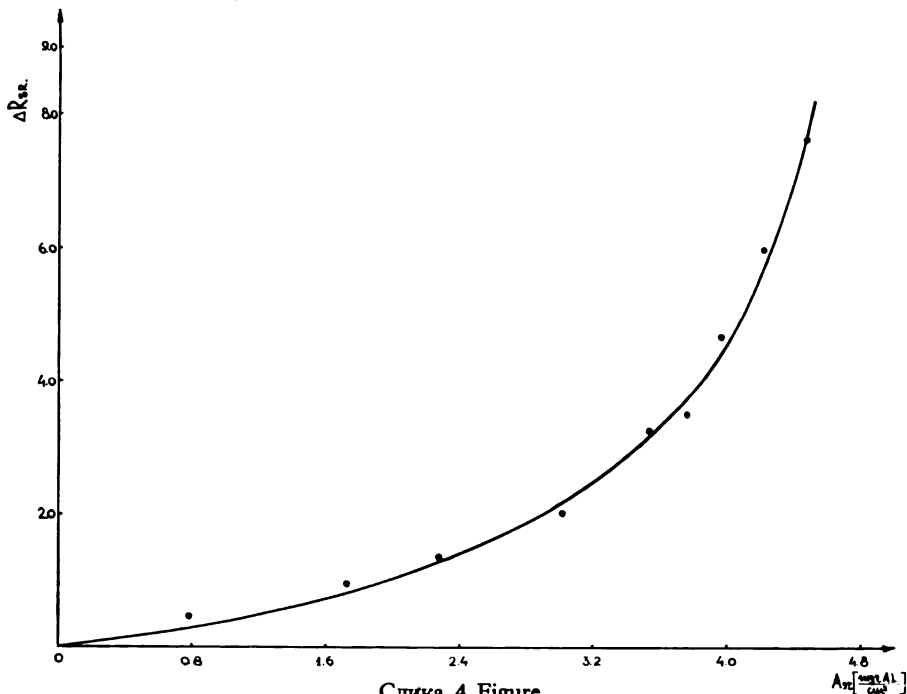
На кривој хиперболичног облика, која је приказана на овој слици, јасно је изражен почетни, готово, праволинијски део, који је интересантан за практична разматрања. Овај, скоро праволинијски облик зависности, указује на управну пропорционалност између времена растварања и количине раствореног алуминијума са јединичне површине узорка. То значи, да се брзина корозије, у овом систему, на самом почетку процеса може да сматра приближно константном, одакле произилази да се градијенти концентрације алуминијума у маси раствора и у непосредној близини елок西兰ог површине не мењају са временом.

Према томе, корозија елок西兰ог алуминијума у раствору натријумхидроксида, мада нестаационарна појава, може да се сматра стационарном на самом почетку. Оптимално време, у коме се овај процес у испитиваном систему може сматрати стационарним, је до 5 минута.

Плоче, које су излагане дејству раствора натријумхидроксида, под одређеним хидродинамичким условима, колориметрисане су у три попречна пресека (на растојањима 5, 145 и 285 mm од предње ивице плоче) — слика 6.

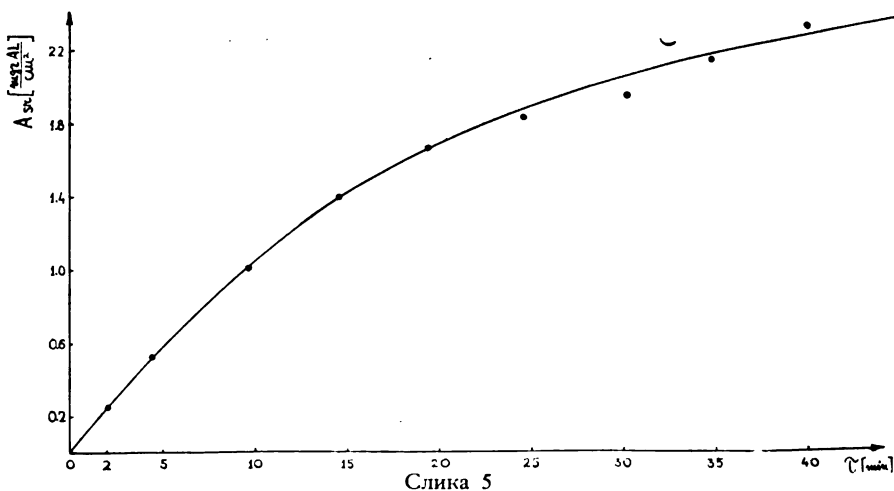
На слици 6 (а), (б) и (с) приказане су промене дебљине,  $\delta$ , оксидних слојева после корозије у сва три растојања, у функцији ширине плоче, у, за брзину струјања раствора 0,05 m/s и вредност Reynolds-овог броја 5000. Анализа ове слике показује да је, после растварања, највећа заостала дебљина оксидног слоја по ивицама плоче, а најмања на средини у правцу струјања раствора. Најтањи слој, односно највећа корозија, је на месту утицања — слика 6 (а) — где је и брзина струјања раствора највећа. Корозија је, уопште узев, знатно слабија на средини дужине плоче — слика 6 (б) — док је на месту истицања раствора — слика 6 (с) — повећана, али још увек не достиже величину корозије на месту утицања.

Резултати, добијени овим испитивањима, слажу се са резултатима и искуствима из области хидродинамике до којих смо ранијим мерењима дошли (4, 6).



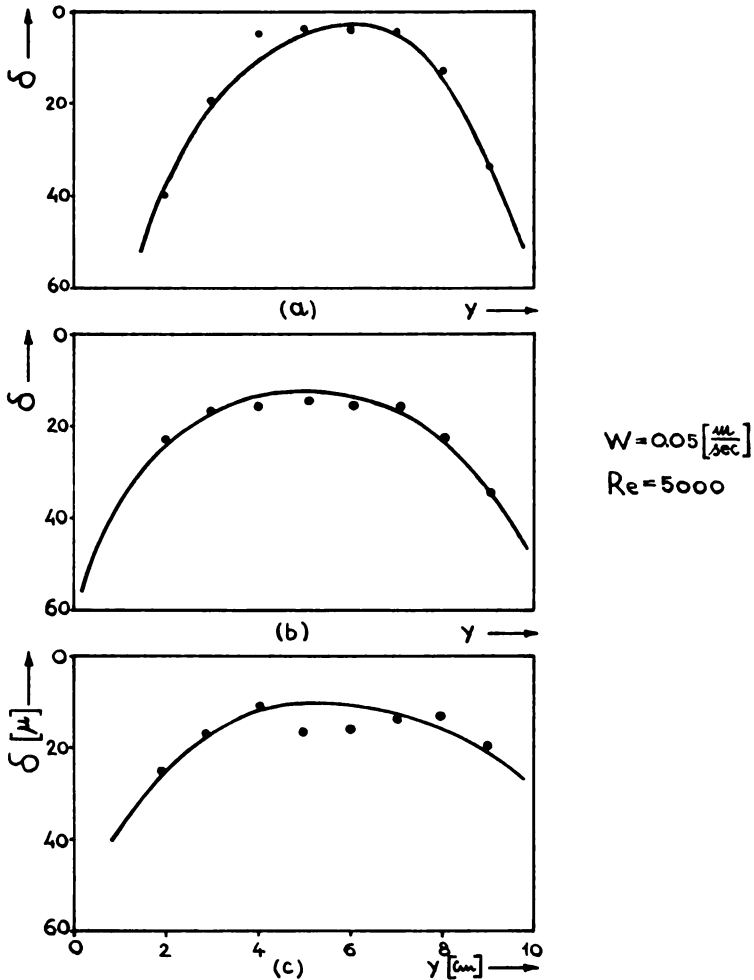
Слика 4 Figure

Промена разлике рефлексије обојених елоксираних површина,  $\Delta R_{sr}$ , у функцији количине раствореног алуминијума са једног cm<sup>2</sup> површине узорка,  $A_{sr}$ .  
The change in reflection difference of the dyed anodized surfaces,  $\Delta R_{sr}$ , as a function of the quantity of dissolved aluminium from one cm<sup>2</sup> of the sample surface,  $A_{sr}$ .



Слика 5

Брзина корозије елоксираних слојева у функцији времена.  
The corrosion rate of the anodized layers on aluminium as a function of time.



Слика 6

Промена дебљине,  $\delta$ , оксидног слоја после корозије у функцији ширине плоче,  $y$ , за растојања: а) 5 mm; б) 145 mm и с) 285 mm од места утицања раствора.  
 The change in the thickness of the anodized layer after corrosion,  $\delta$ , as a function of the plate width,  $y$ , for the following distances from the place of solution influx: а) 5 mm; б) 145 mm; с) 285 mm.

ИЗВОД

У овом раду је испитивана отпорност на корозију елоксираних слојева на алуминијуму. Резултати, добијени овим испитивањима, показали су следеће:

1. Применом наведеног поступка могу да се одреде дебљине елоксираних слојева колориметрисањем обојених површина у дифузно рефлектованој светлости, коришћењем одговарајућег баждарног дијаграма;



2. Омогућено је квантитативно проучавање преноса масе у процесу корозије елоксираних слојева, и то мерењем како локалних тако и интегралних масених флуксава;

3. Мерењем брзине корозије елоксираних слојева дефинисани су услови под којима се нестационарни феномен корозије, у овом систему, може да сматра стационарним — то је на самом почетку процеса;

4. Корозија елоксираног алуминијума може да се проучава, применом овог поступка, и у струји раствора натријумхидроксида под одређеним хидродинамичким условима. Резултати, добијени на овај начин, слажу се са резултатима и искуствима до којих се дошло другим методама.

Технолошко-металуршки факултет  
Универзитета у Београду  
Београд

Примљено 11. јула 1973

## S U M M A R Y

### PROPERTIES OF CORRODED ANODIZED LAYERS ON ALUMINIUM

by

SLOBODAN K. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, OLGA B. VUKOVIĆ, VLADIMIR LJ.  
VUJČIĆ and ANA J. KRIZANIĆ

Properties of anodized layers on aluminium exposed to corrosion were studied. The results obtained by this investigation show the following:

1. By the method described in the paper, the thicknesses of anodized layers on aluminium can be determined by diffuse reflectance colorimetry of dyed surfaces, when using appropriate calibration graphs;

2. A quantitative investigation of mass transfer in the process of corrosion of the anodized layers is made possible by measuring both local and integral mass fluxes;

3. By measurement of the corrosion rate of anodized layers, conditions are determined under which the nonstationary corrosion phenomenon can be considered as a stationary one — this is at the very beginning of the process;

4. The corrosion of anodized aluminium can be investigated by this method also in the flow of a sodium hydroxide solution, under definite hydrodynamical conditions.

The results obtained in this way are in accordance with the results and experience obtained by other methods.

Faculty of Technology and Metallurgy,  
University of Belgrade, Belgrade

Received July 11, 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шрејдер, В. А. *Оксидирование алюминия и его сплавов*, Москва, Metallurgizdat., 53—82, 1960.
2. Rummel T., *Z. Physik*, Berlin, **90**, 518—551, 1936.
3. Keller F., Hunter M. S. and Robinson D. L., *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411—419, 1953.
4. Митровић М., Гласник Хем. друштва, Београд, **27**, 77—83, 1962.
5. Кончар-Бурђевић, С. и Јоксимовић-Тјапкин С., Гласник Хем. друштва, Београд, **17**, 369—371, 1952.
6. Митровић М., Докторска дисертација, Технолошки факултет, Београд, 1965.
7. Пришибил Р., *Комплексоны в химическом анализе*, Изд. ин. лит., Москва, 1960.



## ПОЛАРОГРАФСКО ПОНАШАЊЕ As(III) У АЛКАЛНОЈ СРЕДИНИ У ПРИСУСТВУ ХЛОРИДНИХ ЈОНА

од

МИЉАНА Г. ПЈЕШЧИЋА и МИЛЕНКА В. ШУШИЋА

У В О Д

Поларографско понашање As(III) у киселој средини у присуству и без присуства хлоридних јона је проучавано у нашем Заводу и резултати су сакупљени у радовима (1) и (3). Такође је проучавано и поларографско понашање As(III) у алкалној средини без присуства комплексирајућих агенаса и резултати су објављени у раду (2). У тим радовима је дата и анализа литературних података који се односе на поларографско понашање As(III) у киселој и алкалној средини. Циљ овога рада је био да се проучи поларографско понашање As(III) у алкалној средини у присуству хлоридних и бромидних јона као комплексирајућег агенаса.

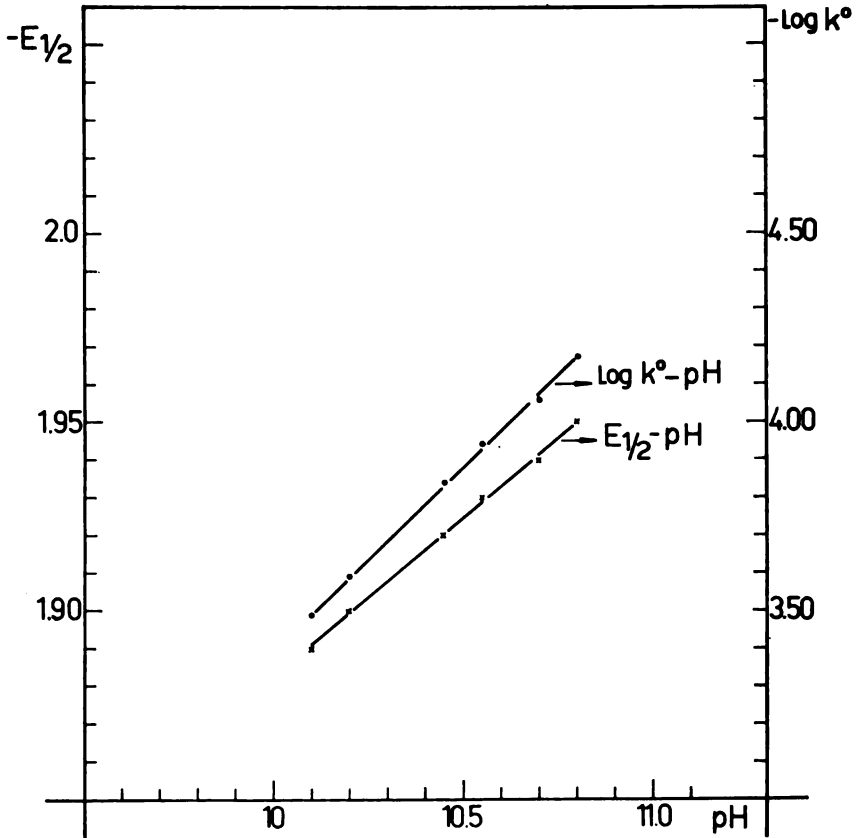
### ЕКСПЕРИМЕНТИ

Мерења су вршена на поларографу Radiometer PO<sub>d</sub> и рН-метру Radiometer РНМ 22г. Брзина катодне поларизације је била 0.4 V/min. Време капања живе је било 2,4 sec., у испитиваном раствору на потенцијалу —1,85 V, а брзина истицања живе је била 3,2 mg/sec. Број електрона који учествују у електродној реакцији редукције одређен је микрокулометријском и хронопотенциометријском методом (1, 2, 3), а број јона хлора који се вежу у комплекс са As(III) одређен је кондуктометријски методом континуалне варијације (3). Употребљаване су чисте хемикалије, Carlo Erba Milano, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiCl, NaBr и HClO<sub>4</sub>.

### РЕЗУЛТАТИ

У алкалној средини, рН 10,1—10,80, у присуству хлоридних јона и 0,005% желатина, As(III) даје добро дефинисан катодни талас. Висина таласа је сразмерна концентрацији As(III) у раствору и једнака је висини оба таласа у киселој средини при еквимоларним концентрацијама. Са порастом концентрације хлоридних јона, полуталасни потенцијал се помера у правцу позитивнијих потенцијала. Слично као и у киселој средини, нагиб праве  $\Delta E_{1/2} / \Delta pH$  је већи при концентрацији хлоридних јона већој од 1,0 M него при концентрацији хлоридних јона мањој од 1,0 M. На основу ових података и других аналогича са поларографским понашањем As(III) у киселој средини у присуству хлоридних јона (2), утврђено је да As(III) са хлоридним јонима у

алкалној средини гради комплексна једињења  $\text{AsOCl}$  и  $\text{AsOCl}_2^-$  а са бромидним јонима једињења  $\text{AsOBr}$  и  $\text{AsOBr}_2^-$ . Према резултатима кулометријских и хронопотенциометријских испитивања (1, 3), редукција  $\text{As(III)}$  у алкалној средини у присуству хлоридних и бромидних јона иде до елементарног арсена. Анализом таласа је утврђено да је процес редукције иреверзибилан и да промена концентрације водоничних јона утиче на полуталасни потенцијал тако што полуталасни потенцијал постаје све негативнији са порастом  $\text{pH}$ , сл. 1.



Слика 1. Figure  
Зависност полуталасног потенцијала и ( $\log k^0$  од  $\text{pH}$  у раствору  $5,06 \cdot 10^{-4} \text{ M As (III)}$  +  $1,0 \text{ M LiCl}$  +  $0,005\%$  желатина.  
Dependence of the half-wave potential and  $\log k^0$  on  $\text{pH}$  in the solution  $5.06 \times 10^{-4} \text{ M As (III)}$   $1.0 \text{ M LiCl}$  +  $0.005\%$  gelatine.

Коефицијент преноса  $\alpha n_a$  и константе брзине на разним  $\text{pH}$  одређени су методом Meites-а и Israel-а (4), користећи једначине

$$E_{k.e} = \frac{0,0591}{\alpha n_a} \log \frac{1,349 k^0 t^{1/2}}{D^{1/2}} - \frac{0,0542}{\alpha n_a} \log \frac{I}{I_d - I} \quad (1)$$

Из нагиба праве  $\log \frac{I}{I_d - I} = f(E)$  израчунат је коефицијенат преноса  $\alpha n_a$  и он износи 0,68.

Када је  $E_{k.e} = E_{1/2}$  онда је

$$E_{k.e} = E_{1/2} = \frac{0.0591}{\alpha n_a} \log \frac{1,349 k^0 t^{1/2}}{D^{1/2}}. \quad (2)$$

Користећи једначину (2), одређене су константе брзине у односу на квази-реверзибилни потенцијал, на разним рН. Полуталасни потенцијал и логаритам константе брзине се линеарно мењају са променом рН, па се број водоничних јона који учествују у електродној реакцији израчунава из нагиба правих  $E_{1/2} = f(pH)$  и  $\log k^0 = f(pH)$ , сл. 1, користећи једначине

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta pH} = \frac{0,0591}{\alpha n_a} p \quad \text{и} \quad \frac{\Delta \log k^0}{\Delta pH} = p, \quad (3)$$

где је  $p$  број водоничних јона.

Нагиб правих  $\Delta E_{1/2} / \Delta pH$  и  $\Delta \log k^0 / \Delta pH$  износи 0,86 и 0,98, па је број водоничних јона који учествују у спором ступњу електродне реакције редукције раван јединици при свим концентрацијама  $LiCl$  од 0,01 до 5,0 М. Активациона енергија електродног процеса редукције у односу на квази-реверзибилни потенцијал, одређена је методом Vlček-a (5), користећи једначине

$$E_{1/2} - E_{1/2}^r = \frac{2,3 R \log A}{\alpha n_a F} T - \frac{1}{\alpha n_a} (Q^r - 1/2 Q_D) \quad (4)$$

$$\text{и} \quad \log \frac{I}{I_d - I} = \log A - \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{2,3R} [Q^r - 1/2 Q_D - nF (E_{1/2} - E_{1/2}^r)] \quad (5)$$

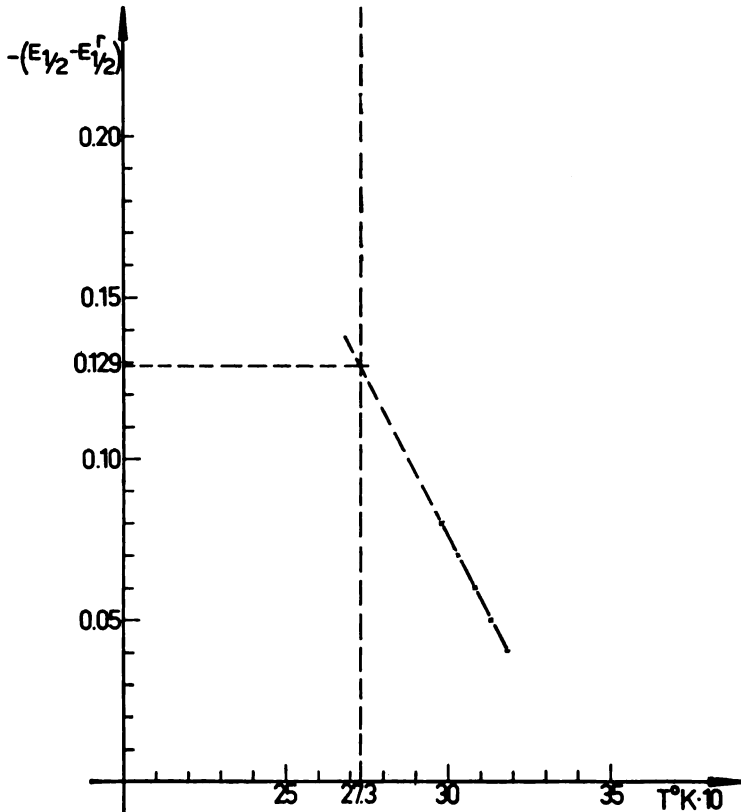
где је  $Q^r$  активациона енергија електродног процеса редукције на квази-реверзибилном потенцијалу  $E_{1/2}^r$ , а  $Q_D$  активациона енергија дифузионог процеса.

Полуталасни потенцијал се линеарно помера у смислу позитивнијих потенцијала са порастом температуре, па је из одсечка праве  $(E_{1/2} - E_{1/2}^r) = f(T)$  на ординати, сл. 2, одређена активациона енергија користећи једначину (4). Активациона енергија одређена на тај начин износи 7,43 kcal/mol. Из коефицијента правца праве  $\log \frac{I}{I_d - I} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , сл. 3, користећи једначину (5), такође је израчуната активациона енергија  $Q^r$  и она износи 7,48 kcal/mol. Обе вредности за активациону енергију се сасвим добро слажу.

Да би израчунали активациону енергију електродног процеса редукције, претходно је одређена активациона енергија дифузионог процеса, користећи једначину

$$\log D = \log D_0 - \frac{0,434 Q_D}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

Коефицијенти дифузије на разним рН, израчунати су из Илковичеве једначине, па је нацртана права  $\log D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Из коефицијента правца ове праве одређена је активациона енергија дифузионог процеса и она износи 2,22 kcal/mol.



Слика 2. Figure

Зависност  $E_{1/2} - E_{1/2}^r$  од температуре за таласе у раствору  $5,06 \cdot 10^{-4} M$  As(III) + 1,0 M LiCl + 0,005% желатина, рН=10,80.

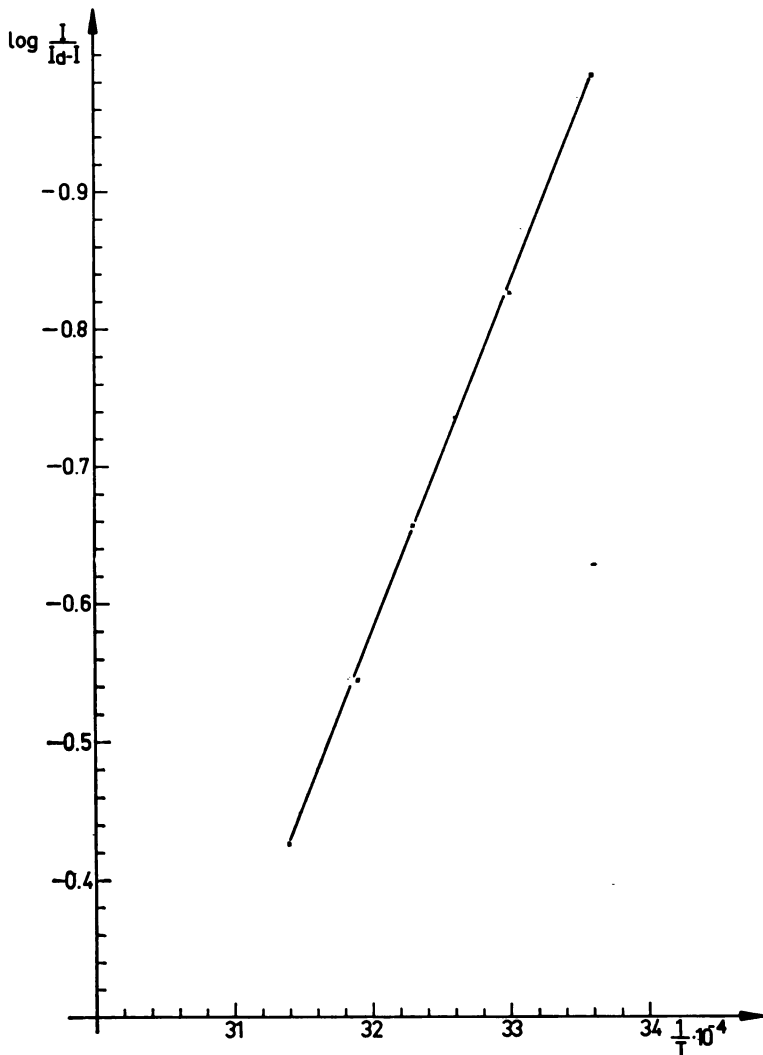
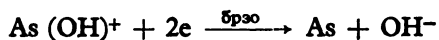
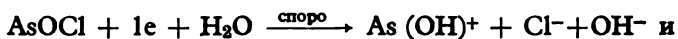
Dependence of  $E_{1/2} - E_{1/2}^r$  on temperature for the waves in the solution  $5.06 \times 10^{-4} M$  As (III) + 1.0 M LiCl + 0.005% gelatine at pH=10.80.

Константе брзине на разним рН и активациона енергија одређени су у односу на квази-реверзибилни потенцијал. Квази-реверзибилни потенцијал износи  $-1,81$  V, а одређен је из одсечка праве

$$\log \frac{I}{I_d - I} = f(E) \text{ на } E \text{ оси.}$$

На основу изложених експерименталних резултата, сматрамо да се редукција As(III) у алкалној средини у присуству хлоридних јона одвија по следећој схеми:

При концентрацији хлоридних јона мањој од 1,0 М:



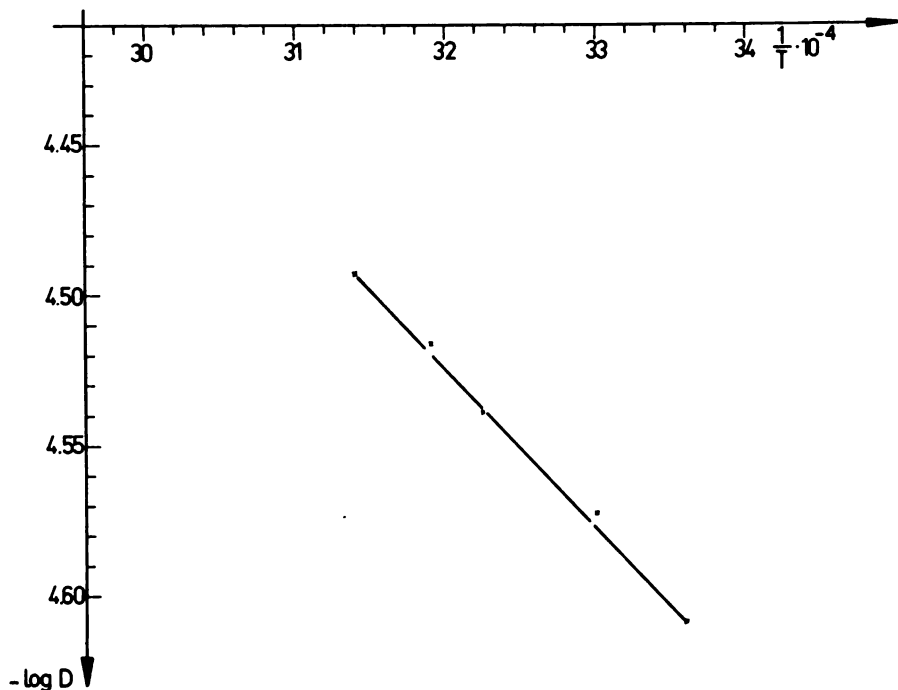
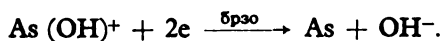
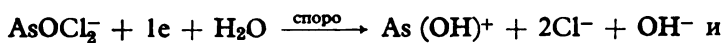
Слика 3. Figure

Зависност  $\log \frac{I}{I_d - I}$  од  $1/\Gamma$  за таласе у раствору  $5,06 \cdot 10^{-4}$  М Аs(III) + 1,0 М LiCl + 0,005% желатина, pH=10,80.

Dependence of  $\log \frac{I}{I_d - I}$  on  $1/\Gamma$  for waves in the solution  $5.06 \times 10^{-4}$  М Аs(III) + 1.0 М LiCl + 0.005% gelatine at pH=10.80.



При концентрацији хлоридних јона већој од 1,0 M:



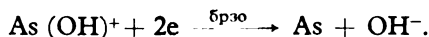
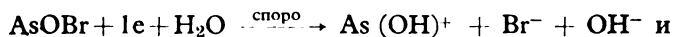
Слика 4. Figure

Зависност  $\log D$  од  $1/T$  за таласе у раствору  $5,06 \cdot 10^{-4} M$  As(III) + 1,0 M LiCl + 0,005% желатина, pH=10,80.

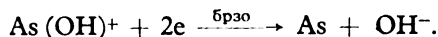
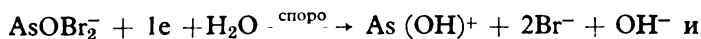
Dependence of  $\log D$  on  $1/T$  for waves in the solution  $5.06 \times 10^{-4} M$  As(III) + 1.0 M LiCl + 0.005% gelatine at pH=10.80.

На сличан начин је проучавано и поларографско понашање As (III) у присуству бромидних јона, па је сагласно експерименталним резултатима предложен следећи механизам редукције:

При концентрацији бромидних јона мањој од 1,0 M:



При концентрацији бромидних јона већој од 1,0 M:



## ИЗВОД

Испитан је утицај хлоридних јона у алкалној средини, рН 10,10—10,80 и бромидних јона, рН 9,40—10,10, на поларографско понашање As(III). Одређене су константе брзине електродног процеса редукције на разним рН, затим коефицијенти преноса  $\alpha_n$ , активациона енергија и активациона енергија дифузионог процеса. На основу експерименталних резултата предложен је механизам редукције.

Институт за физичку хемију,  
Природно-математички факултет, Београд

Примљено 9. новембра 1972

## SUMMARY

## POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF As(III) IN ALKALINE SOLUTION IN THE PRESENCE OF CHLORIDE AND BROMIDE IONS

by

MILJAN G. PJEŠČIĆ and MILENKO V. ŠUŠIĆ

The effect of chloride and bromide ions in alkaline solutions, in the pH regions 10.10—10.80 and 9.40—10.10 respectively, on the polarographic behaviour of As (III) was investigated. The rate constants of the electrode reduction process at various pH's, the transfer coefficients  $\alpha_n$ , the activation energy and the activation energy of diffusion process were determined.

On the basis of the experimental results obtained, the mechanism of reduction was proposed.

Institute of Physical Chemistry,  
Faculty of Science,  
University of Belgrade, Belgrade

Received November 9, 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шушић, М. В. и Пјешчић, М. Г., *Гласник Хем. груписа Београд*, **33**, 303 (1968).
2. Šušić, M. V. i Pješčić, M. G., *Journ. Electroanal. Chem.*, **34**, 535 (1972).
3. Шушић, М. В. и Пјешчић, М. Г., *Гласник Хем. груписа Београд* (у штампи).
4. Meites, L. and Israel, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 4903 (1961).
5. Vlček, A. A., *Coll. Czech. Chem. Com.*, **24**, 3538 (1959).



## ПОЛАРОГРАФСКО ИСПИТИВАЊЕ КОМЕНАМИНСКЕ КИСЕЛИНЕ

од

АНЂЕЛИЈЕ Б. СТЕФАНОВИЋ и КСЕНИЈЕ Р. ВЕЛАШЕВИЋ

Ф. Šorm и сарадници (1) су поларографски испитивали редукуцију неких пиридинкарбонских киселина и њихових деривата на капајућој живиној електроди. Осцилополарографским испитивањем пиколинске и изоникотинске киселине је утврђено да ове киселине дају реверзибилне продукте (2).

Коменаминска киселина спада у групу пиридинкарбонских киселина. Јавља се у два таутомерна облика, као 4,5-диокси-пиридинкарбонска (2)-киселина и 5-окси-пиридон-4-карбонска (2)-киселина. Ова киселина је врло мало проучавана. У нашем претходном раду испитани су флуоресцентни и апсорпциони спектри ове киселине у чврстом стању и растворима различитих рН (3).

Циљ поларографског испитивања коменаминске киселине је да се проуче реакције које се врше при редукуцији коменаминске киселине на капајућој живиној електроди при различитим рН вредностима и да се одреде оптимални услови за квантитативно одређивање ове киселине.

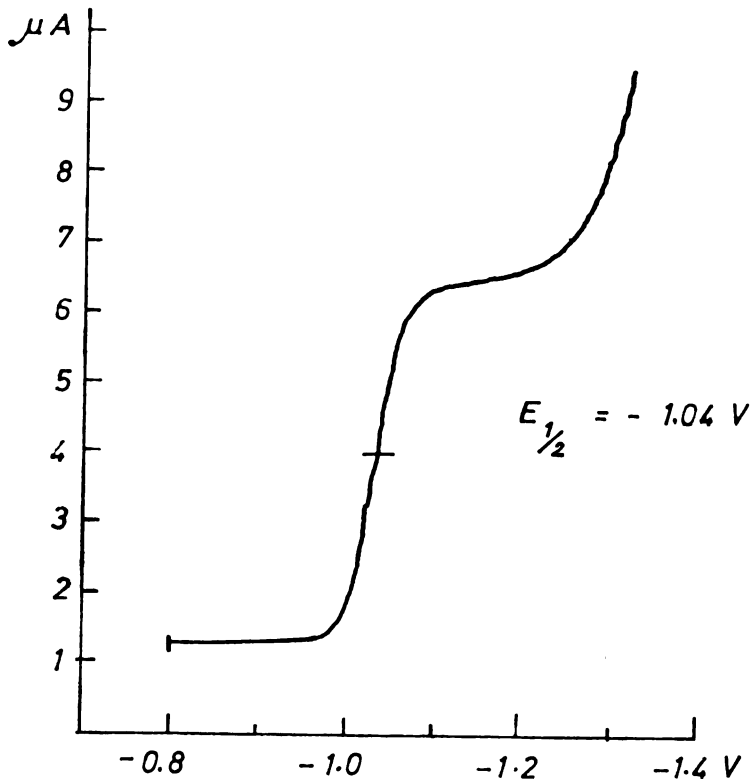
### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Реагенси: 1. Коменаминска киселина је синтетисана према Белоносову (4).  
2. Britton-Robinson-ов пуфер ( $\sim 0,04 M$ ) у рН области од 1,90 до 6,25 при константној јонској јачини  $\mu = 0,1$  ( $NaClO_4$ ).

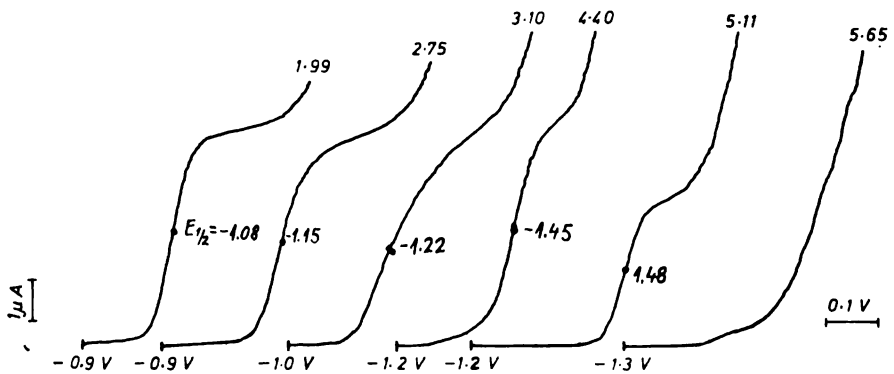
Апарати: 1. рН-метар „Radiometer 22“  
2. „Cambridge“ поларограф, тип „Pen recording“. Капилара има следеће карактеристике: у  $0,1 M KCl$  на потенцијалу  $-1,0 V$  (ZKE) при  $h_{k,01} = 58 cm$ ,  $t = 2,7 sec.$ ,  $m = 3.38 mg sec^{-1}$ . Мерења су вршена на собној температури са свеже припремљеним растворима у атмосфери азота.

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитивана је поларографска редукуција коменаминске киселине у киселој средини у рН области 1,30—6,25. На рН 1,30, у перхлорној киселини, коменаминска киселина се редукује уз грађење једног добро израженог таласа са полуталасним потенцијалом  $E_{1/2} = -1,04 V$  (сл. 1.).



Слика 1. Figure  
 Поларограм коменаминске киселине  
 Polarogram of comenamic acid  
 pH 1,30 ( $\text{HClO}_4$ )  $c=2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\mu=0,1$

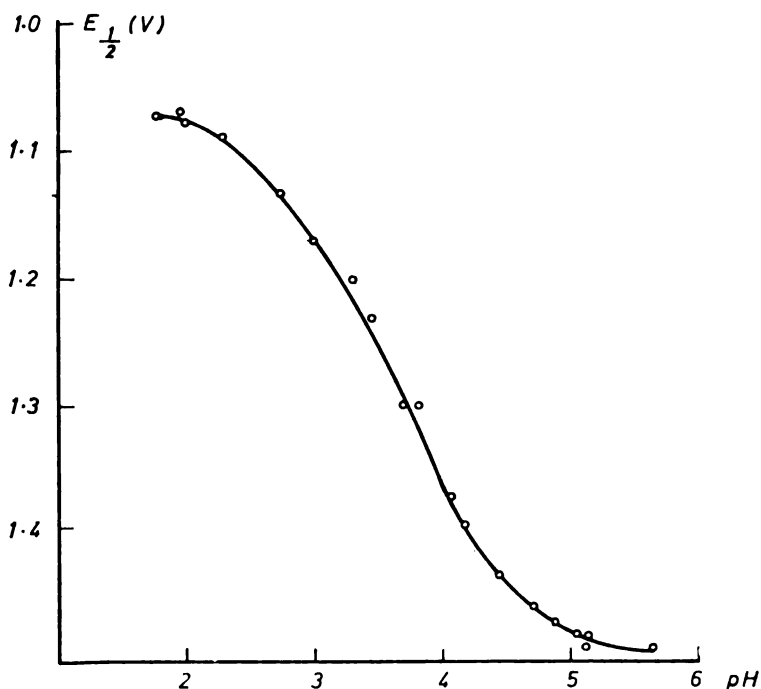


Слика 2. Figure  
 Поларограми коменаминске киселине  
 (Бројке означавају pH)  
 Polarograms of comenamic acid  
 (Digits indicate pH)  
 $c=2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$   $\mu=0,1$  (Britton-Robinson buffer)

Са порастом рН вредности, облик и полуталасни потенцијал таласа се мењају. На слици 2. је приказано неколико поларограма коменаминске киселине у Britton-Robinson-овом пуферу на различитим рН вредностима.

На слици 2. се види да су на рН 1,99 и 2,75 таласи добро изражени и углавном центросиметрични, док је талас на рН 3,10 лоше изражен и није симетричан. На рН већем од 4,40 таласи су опет боље изражени, али се њихова висина нагло смањује, тако, да на рН већем од 5,65 талас потпуно нестаје.

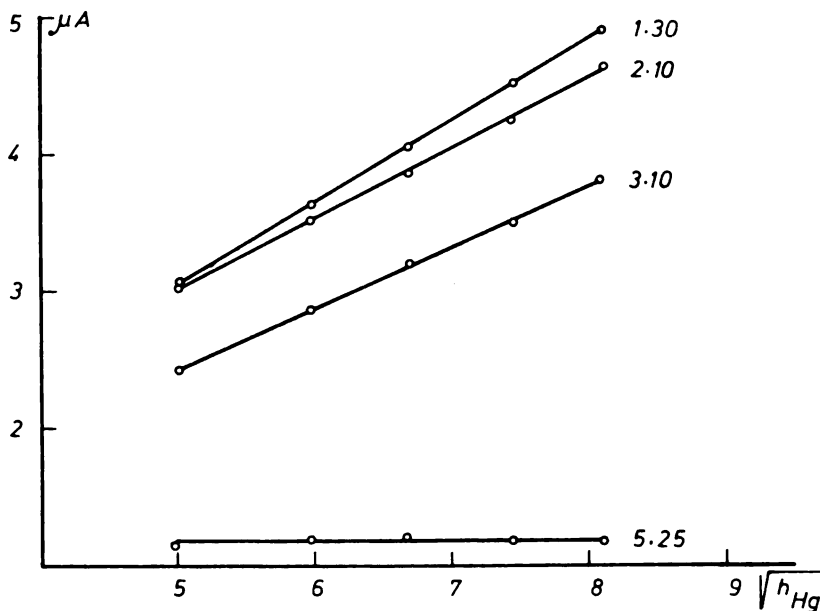
Полуталасни потенцијал у рН области 1,93—2,26 је скоро константан и износи приближно  $-1,08$  V. Порастом рН од 2,50—4,70 полуталасни потенцијал се поступно помера ка негативнијим вредностима, тако да средње померање у овој области износи око  $181$  mV/pH. На рН већем од 4,70 полуталасни потенцијал је опет скоро константан и износи око  $-1,48$  V. Промене полуталасног потенцијала у зависности од рН приказане су на слици 3.



Слика 3. Figure  
Зависност  $E_{1/2}$  од рН  
Dependence of  $E_{1/2}$  on pH

Са променом рН мења се и висина поларографског таласа. У рН области 1,90—3,10 висина таласа постепено опада, а затим поново расте до рН 4,00. На рН већем од 4,7 висина таласа нагло опада, тако да на рН 6,2 поларографски талас потпуно нестаје.

Да би се испитао карактер поларографских струја на различитим рН вредностима, одређена је зависност висине поларографских таласа од висине живиног стуба на следећим рН вредностима: 1,30, 2,10, 2,56, 3,10 и 5,25. Зависност висине поларографског таласа од квадратног корена висине живиног стуба на неким вредностима рН, приказана је на слици 4.



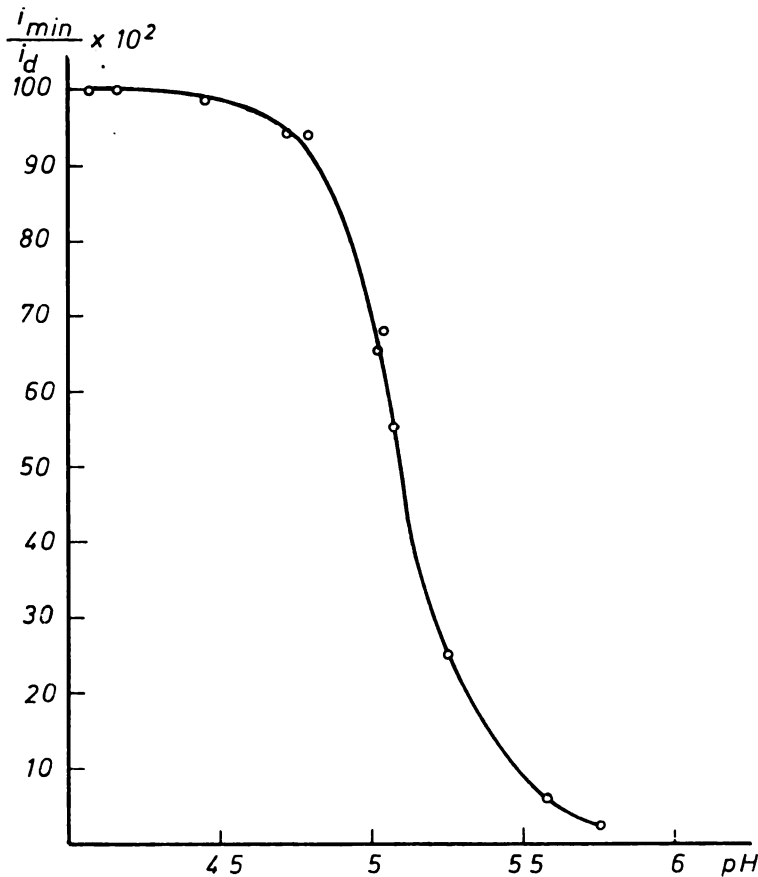
Слика 4. Figure  
Зависност висине таласа од  $\sqrt{h_{Hg}}$   
(Бројке означавају рН)  
Dependence of wave-height on  $\sqrt{h_{Hg}}$   
(Digits indicate рН)  
 $c = 2,5 \times 10^{-4} M$   $\mu = 0,1$

За рН вредност 1,30 добија се права која пролази кроз координатни почетак што доказује дифузиони карактер овог таласа. Праве добијене за рН вредности 2,10 и 3,10 секу ординату, што значи да су ове струје делимично кинетичког, а делимично дифузионог карактера. На рН 5,25 струја је само кинетичког карактера, јер је добијена права паралелна са апсцисом.

У нашем претходном раду су испитани инфрацрвени, ултраљубичасти и флуоресцентни спектри коенаминске киселине на различитим рН вредностима (3) и на основу ових испитивања су одређене константе дисоцијације коенаминске киселине. Интересантно је напоменути да се апсорбанција за коенаминску киселину мења скоро на исти начин као и висина поларографских таласа, када се мења рН раствора. То потврђује да се у оба случаја ради о постојању различитих облика коенаминске киселине на различитим рН вредностима.

Опадање висине поларографског таласа у рН области 2 до 3 вероватно настаје услед депротонизације азотовог атома у пиридинском прстену. На ову појаву су указали Šorm (1) и Knobloch (2) дискутујући о поларографији пиридинских једињења и пиридинкарбонских киселина. Слична појава, опадање апсорбанције за коменаминску киселину на рН мањем од 2,50, уочена је у нашем претходном раду и такође приписана депротонизацији азота.

Нагло опадање висине поларографског таласа у рН области 4,70 до 5,50 може се објаснити дисоцијацијом карбоксилне групе. Висина поларографског таласа у функцији рН врло је слична кривој која се добија потенциометријском титрацијом и представља поларографску дисоцијациону криву. Ако се са  $i_d$  означи максимална струја на рН 4,0 а са  $i_{min}$  јачина струје на рН већем од 4,0, онда се из зависности односа  $i_{min}/i_d$  од рН може добити рК што је приказано на слици 5.



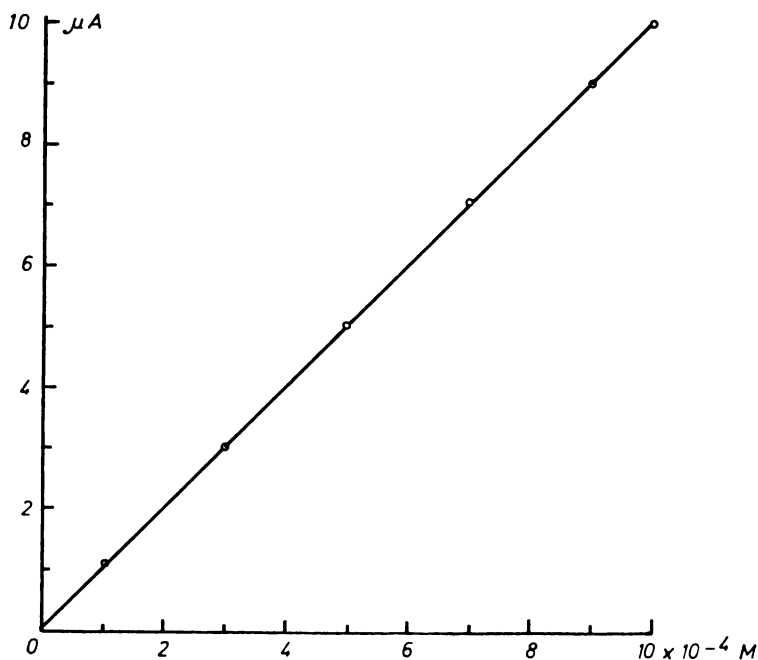
Слика 5. Figure  
Зависност  $i_{min} \times 10^2 / i_d$  од рН  
Dependence of  $i_{min} \times 10^2 / i_d$  on рН  
 $c = 2,5 \times 10^{-4} M$   $\mu = 0,1$



У том случају рК се налази из вредности рН при  $i_{\min} = 50\% i_d$ . Вредност рК за карбоксилну групу одређена поларографском методом износи 5,10, док се за исту константу спектрофотометријски добија 3,68 (3), а потенциометријски 3,62 (5). Ова разлика у вредностима може се објаснити рекомбинацијом анјона коменаминске киселине и водоникових јона на електроди. Наиме, редукција коменаминске киселине помера равнотежу дисоцијације на површини електроде. Да би се поново успоставила равнотежа дисоцијације на електроди која одговара датом рН, анјони коменаминске киселине се једине са водониковим јонима. Услед ове рекомбинације јона, концентрација коменаминске киселине на електроди је већа него у раствору, те висина поларографског таласа зависи од брзине рекомбинације. Слична одступања поларографских дисоцијационих кривих у односу на потенциометријске титрационе криве услед рекомбинације јона, постоје и код многих других органских киселина: меконске (6), пирогражђане (7), оксалне (8) и др.

Опширније смо проучавали редукцију коменаминске киселине на рН 1,30 ( $\text{HClO}_4$ ) јер се на том рН гради добро изражен и лако репродуктиван талас дифузионог карактера. Извршена је анализа тог таласа на основу зависности:

$$\Delta E / \Delta \log \frac{i}{i_d - i}$$



Слика 6. Figure  
Калибрациона крива  
Calibration curve  
рН=1,30 ( $\text{HClO}_4$ )  $\mu = 0,1$

Утврђено је да је реакција реверзибилна и двоелектронска. То се слаже са подацима датим за друге пиридинкарбонске киселине (1, 2).

Да би се испитала могућност примене овог таласа у аналитичке сврхе, одређена је зависност висине таласа од концентрације комена-минске киселине на рН 1,30. Ова зависност је приказана на слици 6.

Добијена права, која пролази кроз координатни почетак, показује да се комена-минска киселина може врло репродуктивно одредити под овим условима у концентрацијама  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  М.

Аутори се захваљују проф. Др Јоланди Хојман на корисним саветима и сугестијама при извођењу овог рада.

### ИЗВОД

Испитивана је поларографска редукција комена-минске киселине у киселој средини и нађено је да се врши уз грађење једног таласа.

Поларографским испитивањем редукције комена-минске киселине у Britton-Robinson-овом пуферу (рН 1,90—6,20) нађено је да рН има знатан утицај на поларографске криве. Поларографско понашање комена-минске киселине у рН области 2 до 3 објашњено је депротонизацијом азота у пиридинском прстену, док је понашање комена-минске киселине у рН области 4,70—5,50 објашњено дисоцијацијом карбоксилне групе и рекомбинацијом јона на електроди. Утврђено је да су струје у овој области рН потпуно или делимично кинетичког карактера. На рН 1,30 ( $\text{HClO}_4$ ) талас је дифузионог карактера, а реакција је реверзибилна и двоелектронска. Талас је добро изражен а однос  $i_d/C$  константан. Ова испитивања показују да се комена-минска киселина може одредити на рН 1,30 у концентрацијама  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  М.

Фармацеутски факултет, Београд  
Завод за неорганску и аналитичку хемију  
Завод за физичку хемију

Примљено 26. марта 1973

### S U M M A R Y

#### A POLAROGRAPHIC STUDY OF COMENAMIC ACID

by

ANĐELIJA B. STEFANOVIĆ and KSENIJA R. VELAŠEVIĆ

The polarographic reduction of comenamic acid in acidic solutions was studied, and it was found to produce only one wave. By a polarographic investigation of comenamic acid reduction in the Britton-Robinson buffer (pH 1.90—6.20) it was found that pH has a considerable effect on the polarographic curves. The polarographic behaviour of comenamic acid in the pH range 2—3 is explained by deprotonization of nitrogen in the pyridine ring, while the behaviour of comenamic acid in the pH range 4.70—5.50 is explained by dissociation of the carboxyl group and by recombination of ions on the electrode surface. The currents in the pH range 1.90—5.50 were found to be totally or partially of a kinetic character.

At pH 1.30 ( $\text{HClO}_4$ ) the wave has a diffusion character, while the reaction is a reversible, two-electron process. The wave is well formed and the  $i_d/C$  ratio constant. These investigations indicate that comenamic acid can be determined at pH 1.30 in the concentration range  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  M.

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry and  
Institute of Physical Chemistry,  
Faculty of Pharmacy, University of Belgrade

Received March 26, 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Šorm, F. и Šormova, Z., *Chem. Listy*, **42**, 82 (1948)
2. Knobloch, E., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **12**, 407 (1947)
3. Велашевић, К., Николић, К. и Букановић, А., *Гласник Хем. друштва Београд*, **38**, 243 (1973).
4. Белоносов, И., *Жур. ѝриклад. хим.*, **24**, 113 (1951)
5. Peratoner, A. и Palazzo, F., *Gazz. chim. Ital.*, **36**, 7 (1906)
6. Хојман, Ј. и Букановић, А., *Гласник Хем. друштва Београд*, **36**, 129 (1971).
7. Brdička, R., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **12**, 212 (1947)
8. Kuta, J., *ibid.* **21**, 697 (1956)

## CALCULATION OF COUNTERCURRENT EXTRACTORS WITH BACKMIXING I. STAGE ADDITIVITY CONCEPT

by

ALEKSANDAR TOLIĆ\*, VLADIMIR ROD\*\* and VLASTIMIR JEVTOVIC

Existing methods for the calculation of a countercurrent extractors in which mass transfer and backmixing or axial dispersion take place are based on the so-called back flow or diffusion model. Analytical solutions for both models are confined to the linear case of solute distribution (1–4). Numerical solutions for the non-linear case are obtained by the boundary iteration method (5–7) or the method of simultaneous solution of the set of non-linear equations (8–10). Application of the boundary iteration induces instability of the solution and the sensitivity of the concentration profiles to the initial estimates of the end concentrations, hence this method is reliable only when the backmixing in one phase is high or completely absent. The mentioned instability is avoided by the use of simultaneous solution, but the numerical procedure is very complex.

In view of the need of a simple approximate and sufficiently accurate method for a rapid estimation of the number of stages or evaluation of extraction parameters several approximate methods have been devised (3, 5, 11–15). Two approaches based on back-flow model have been proposed. One approach (11) is derived from the exact solution for the case where backmixing is absent. The equation obtained for this case has been modified by introducing the back-flow coefficients so that it gives exact solution in certain limiting cases.

The other approach (5, 14, 15) is to consider the extractor to be divided into a central and two end sections. The equations derived for each section, after some simplification have then been combined to approach solution. The method has also been applied for non-linear distribution and particularly miscible solvents (15).

In this paper a new approach is considered for the calculation of the number of stages for a general linear case, based on stage additivity.

---

\* Present address: Faculty of Technology, Novi Sad.

\*\* Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague.

## STAGE ADDITIVITY CONCEPT

The analytical solution expressing the extent of extraction,  $\psi_N$ , in the back-flow model for the linear equilibrium distribution can be written in a general form as the function

$$\psi_N = \sigma_1(N, F, 1/t, f, s) \quad (1)$$

This function reduces to simpler forms at extreme values of  $f$ ,  $s$  and  $t$ . Keeping the value of  $\psi_N$  constant, these forms can be used to define a new fictive number of stages under the extreme conditions.

Setting  $f=s=0$ , we get:

$$\psi_N = \sigma_2(N_M, F, 1/t) \quad (2)$$

where  $N_M$  is the number of stages when backmixing is absent.

Putting  $s=0$ ,  $1/t=0$ , we obtain,

$$\psi_N = \sigma_3(N_{Dx}, F, f) \quad (3)$$

where  $N_{Dx}$  is the number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing in  $y$ -phase is absent.

Setting  $f=0$ ,  $1/t=0$ , we get:

$$\psi_N = \sigma_4(N_{Dy}, F, s) \quad (4)$$

where  $N_{Dy}$  is the number of stages when mass transfer is infinite and backmixing in  $x$ -phase is absent.

Finally, if  $f=0$ ,  $s=0$  and  $1/t=0$ , then:

$$\psi_N = \sigma_5(N_T, F) \quad (5)$$

where  $N_T$  is the number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing in both phases is absent (i.e. the number of theoretical stages).

Eliminating the parameters  $\psi_N$ ,  $f$ ,  $s$  and  $1/t$  from Eqs. (1–5), we can relate  $N$  by means of the function:

$$\sigma_6(N, N_T, N_M, N_{Dx}, N_{Dy}, F) = 0 \quad (6)$$

Relation (6) is very complex and cannot be solved explicitly for  $N$ , as well as Eq. (1). Therefore we express Eq. (6) in the following way assuming that the total number of stages can be expressed as the sum of the number of stages due to mass transfer ( $N_M$ ), the number of stages due to backmixing for each phase:  $(N_{Dx}-N_T)$  and  $(N_{Dy}-N_T)$ , and some correction term:

$$N = N_M + (N_{Dx} - N_T) + (N_{Dy} - N_T) + \Delta N^* \quad (7)$$

This equation expresses the concept of stage additivity in which  $\Delta N^*$  is a correction term for non-additivity effects. As it is apparent from Eqs. (6) and (7),  $\Delta N^*$  is a function of  $N_M$ ,  $N_{Dx}$ ,  $N_{Dy}$ ,  $N_T$  and  $F$ :

$$\Delta N^* = \sigma_7(N_M, N_{Dx}, N_{Dy}, N_T, F) \quad (8)$$

It can be shown that the correction term  $\Delta N^*$  equals zero in the following limiting cases even for non linear equilibrium:

- a)  $f=s=0$ , since  $N_{Dx}=N_{Dy}=N_T$ , and  $N=N_M$
- b)  $f=\frac{1}{t}=0$ , since  $N_{Dx}=N_M=N_T$ , and  $N=N_{Dy}$
- c)  $s=\frac{1}{t}=0$ , since  $N_{Dy}=N_M=N_T$ , and  $N=N_{Dx}$

For the linear equilibrium it can be shown that also  $\Delta N^*$  equals zero, if  $1/t=0$  and  $F=1$ , since

$$N_D = N_{Dx} + N_{Dy} - N_T \tag{9}$$

where  $N_D$  is the number of stages when mass transfer is infinite, or the number of so-called equilibrium stages (16).

In addition, another relation has been proved to be valid for linear case, when  $F=1$ , i. e.

$$\lim \frac{\Delta N^*}{N} = 0$$

$$N \rightarrow \infty (\psi_N \rightarrow 1)$$

which shows that the relative deviation from the additivity of stages approaches zero with increasing number of stages.

Since the correction term in the above mentioned limiting cases cancels or its relative value approaches zero, it is to be expected that in general its value will represent in Eq. (7) only a small fraction relative to  $N$ . From this it follows that, in developing a straightforward method for calculation of  $N$ , higher accuracy can be achieved by approximation of  $\Delta N^*$  in Eq. (8), than by direct approximation of  $N$  in Eq. (1).

Before evaluating the correction term we combine Eqs. (7) and (9) and get another form of additivity equation:

$$N = N_M + (N_D - N_T) + \Delta N \tag{10}$$

where the correction term  $\Delta N$  will equal zero in all the mentioned limiting cases.  $\Delta N$  is very close to  $\Delta N^*$ , since it has been shown that Eq. (9) is approximately valid in all practical cases. With regard to Eq. (8), we can assume that the correction term  $\Delta N$  can be expressed as the function:

$$\Delta N = \vartheta_8(t, f, s, N_T, F). \tag{11}$$

In order to find a suitable form of this function we start with the simplest cases, in which the form of the function can be obtained analytically.

#### DERIVATION OF CORRECTION TERM $\Delta N$

##### A. Back-mixing is only in x phase ( $s=0$ )

The simple case where  $F=1$  will be first considered, and thereupon the derived equation for  $\Delta N$  will be modified to be valid for other values of  $F$ .

a)  $F=1$  and  $s=0$

The number of stages can be expressed in an explicit form from the equation for the overall separation factor  $\psi_N$  given by Hartland and Mecklenburgh (1), as:

$$N = \frac{\psi_N(1+f+1/t+B) - B}{1 - \psi_N} \quad (12)$$

where

$$B = \frac{ft(1+f)}{1+t(1+f)} \left\{ 1 - \left[ \frac{f}{(1+f)(1+t)} \right]^N \right\} \quad (13)$$

Equation (12), under extreme values of  $f$  and  $t$  reduces to simpler forms, thus for:

$$f=0: \quad N_M = \frac{\psi_N(1+1/t)}{1 - \psi_N} \quad (14)$$

$$t=\infty: \quad N_{Dx} = \frac{\psi_N(1+2f) - f}{1 - \psi_N} \quad (15)$$

$$f=0 \text{ and } t=\infty: \quad N_T = \frac{\psi_N}{1 - \psi_N}. \quad (16)$$

On substitution of expressions (12), (13), (14) and (16) into Eq. (10) the following expression for the correction term is obtained:

$$\Delta N = f - B \quad (17)$$

Since the term  $(f/(1+f)(1+t))^N \ll 1$  in Eq. (13) can be neglected over the whole range of variables of practical interest, Eq. (17) can then be written as:

$$\Delta N = \Delta N_x = \frac{f}{1+t(1+f)}. \quad (18)$$

b)  $F \neq 1$  and  $s=0$

By preliminary checking it was found that Eq. (18) is a very good approximation for the correction term, if extraction factor ( $F$ ) is equal to unity, but if the extraction factor differs from unity it is necessary to include into Eq. (18) the extraction factor, as well as the number of theoretical stages.

After having tried several forms of correction terms, the following form has been selected for further evaluation:

$$\Delta N_x = \frac{1 - G(N_T, F)}{1 + t(1 + Ff)} f. \quad (19)$$

In order that equation (19) may reduce to Eq. (18), the function  $G(N_T, F)$  must satisfy the condition  $G(N_T, 1) = 0$ . With respect to this the following function was proposed:

$$G(N_T, F) = (C + FC_1)(N_T - 1) \ln F \quad (20)$$

where,  $C$  and  $C_1$  are empirical constants.

Substituting Eq. (20) into Eq. (19) the final form of correction term in which constants  $C$  and  $C_1$  have to be evaluated is obtained:

$$\Delta N_x = \frac{1 - (C + C_1 F)(N_T - 1) \ln F}{1 + t(1 + Ff)} f. \quad (21)$$

For the evaluation of the constants  $C$  and  $C_1$  in Eq. (20) the following range of variables was selected:

$$F = 0.2; 5.0;$$

$$f = 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0;$$

$$t = 1/9; 3/7; 1.0; 3/2; 7/3, 4.0; 9.0;$$

$$N = 2.0; 4.0; 8.0; 16.0; 32.0.$$

The calculation of  $\Delta N_x$ ,  $N_M$ ,  $N_T$  and  $N_D$ , for all combinations of variables was done on a CDC 3600 computer.  $\Delta N_x$  was calculated by means of the additivity equation (10), while  $N_M$ ,  $N_T$  and  $N_D$  were calculated by means of the following equations derived from the corresponding Hartland and Mecklenburgh expression (1):

$$N_M = \frac{\ln \frac{1 - \psi_N}{1 - \psi_N^F}}{\ln \frac{1 + Ft}{1 + t}} \quad (22)$$

$$N_T = \frac{\ln \frac{1 - \psi_N}{1 - \psi_N}}{\ln F} \quad (23)$$

and

$$N_D = \frac{\ln \frac{(1 + f)(1 - \psi_N)}{(1 + fF)(1 - \psi_N^F)}}{\ln \frac{F(1 + f)}{(1 + fF)}}. \quad (24)$$

$\psi_N$  in Eqs. (22–24) is also calculated by means of corresponding Hartland and Mecklenburgh expression (1).

Since a large number of correction terms which correspond to each of the computed combinations of variables was obtained for the whole range of selected variables, only those cases for which:  $\Delta N_x \cdot 100/N \geq 10$ ,  $N_T \geq 1.5$  and  $\psi_N \leq 0.990$ , were used for the evaluation of the constants. The constants  $C$  and  $C_1$  were obtained by minimizing the relative deviation between the number of stages obtained by means of the approximate and the exact solution. The values of constants  $C$  and  $C_1$  were found to be 0.79 and 0.14 respectively. The mean square error of the approximation is  $\pm 1.4\%$  and maximum error 3.4%



### B. Backmixing only in y phase ( $f=0$ ).

Expression for the correction term  $\Delta N_y$  in the case where backmixing is in y phase can be obtained directly from equation (21) by inverting the symbols:  $f^+=s$ ,  $F^+=1/F$  and  $t^+=Ft$  (1). (Here inversion is denoted by +). Introducing the inverted symbols into Eq. (21) the equation for correction term  $\Delta N_y$  is obtained:

$$\Delta N_y = \frac{1 + (C + C_1/F)(N_T - 1) \ln F}{1 + t(s + F)} s \quad (25)$$

where  $C=0.79$  and  $C_1=0.14$ .

### C. Backmixing in both phases

Correction term  $\Delta N$  for the general case where backmixing is in both phases can be evaluated by summing the correction terms  $\Delta N_x$  and  $\Delta N_y$ :

$$\Delta N = \Delta N_y + \Delta N_x \quad (26)$$

As an alternative, another slightly modified and more concise expression for the correction term was proposed:

$$\Delta N = \frac{(f+s) - ((C_2 + C_3 F) f - (C_2 + C_3/F) s)(N_T - 1) \ln F}{1 + t(1 + F + Ff + s)} \quad (27)$$

where  $C_2=0.86$  and  $C_3=0.22$ . The procedure, the range of extraction parameters and the other conditions for determination of the constants  $C_2$  and  $C_3$  are the same as those given for the constants  $C$  and  $C_1$ .

## COMPARISON OF THE PROPOSED METHOD WITH EXACT SOLUTION

In order to compare the proposed concept with the exact solution (1),  $N$  was calculated from Eq. (10) and compared with the exact value over a wide range of variables. Calculation of  $N_M$  and  $N_T$  in Eq. (10) was performed by Eqs. (22) and (23), and  $N_D$  by the following equation:

$$N_D = \frac{\ln \left[ \frac{F + s + Ff}{1 + s + Ff} \cdot \frac{1 - \psi_N}{F(1 - \psi_N^F)} \right]}{\ln \frac{F + s + Ff}{1 + s + Ff}} \quad (28)$$

For the case where  $F=1$ ,  $N_M$  and  $N_T$  were calculated by Eqs. (14) and (16), and  $N_D$  by the following equation:

$$N_D = \frac{\psi_N(1 + 2f + 2s) - (s + f)}{1 - \psi_N} \quad (29)$$

$N_D$  in Eqs. (28) and (29) was derived from corresponding Hartland and Mecklenburgh expressions (1), while  $\psi_N$  in these equations was calculated by means of the same expressions.

The correction term was calculated both from Eq. (26), and from Eq. (27).

A comparison of the number of stages calculated from Eq. (10) with exact  $N$  was made for the following ranges of variables:

F	0.2;	1.0;	5.0;	
f	0.0;	0.5;	5.0;	
s	0.0;	0.5;	5.0;	
t	1/9;	1.0;	9.0;	
N	2.0;	4.0;	8.0;	32.0.

For all combinations of the above variables for which  $N_T \geq 1.5$  and  $\psi_N \leq 0.990$ , the calculation was done by a digital computer CDC 3600. The values of  $\Delta N/N$  were found to vary between  $-17.3$  and  $30.1\%$  in the whole range of variables. The comparison of the number of stages calculated by the additivity concept with exact values of  $N$  shows that the correlation by means of Eq. (26) gives a mean square deviation of  $\pm 1.2\%$  and extreme deviations of  $-4.5$  and  $3.9\%$ , while the correlation by means of Eq. (27) gives  $\pm 2.1\%$  and  $-3.1$  and  $9.0\%$ , respectively.

#### DISCUSSION

The good agreement of the results of the comparison of the proposed additivity concept with the exact solution, and the simplicity of the proposed form of solution show that within a wide range of variables of practical interest, the additivity concept is a useful tool for the calculation of countercurrent extractors with backmixing.

Since the correction term  $\Delta N$  in the additivity equation (10) is only a small fraction relative to  $N$ , it turned out to be convenient to approximate  $\Delta N$  by simple functions. The results of the two proposed functions for  $\Delta N$  show that  $\Delta N$  given by Eq. (26) is more accurate than that given by Eq. (27). The accuracy is within the design requirements, since the accuracy of determination of  $f$ ,  $s$  and  $t$  is within the accuracy of the proposed concept.

The proposed procedure is straightforward for calculating  $N$  and only simple iteration or, more precisely, interpolation, is needed for solving  $\psi_N$  or  $t$ .

The proposed concept can be applied simply with either analytical or graphical procedures for determination of  $N_M$ ,  $N_D$  and  $N_T$ . Graphical procedures for calculating  $N_M$  and  $N_T$  are well-known, while a procedure for calculating  $N_D$  has been described in a previous paper (16).

The concept is promising for the extension to nonlinear case of equilibrium distribution by the insertion of a mean value of  $F$  in the correction term provided that the number of stages:  $N_M$ ,  $N_D$  and  $N_T$  are calcula-

ted either by applying the mentioned graphical procedure or by solving the system of corresponding equations, as it will be discussed in our next paper (17).

### CONCLUSION

The concept of stage additivity proves to be a suitable approximate model for mass transfer calculation in countercurrent extractors with backmixing. The comparison of stage additivity concept with the exact solution shows that, within the range of the selected parameters, all data fall within the limits  $-4.5$  to  $3.9\%$ , if the correction term is calculated by Eq. (16), while the corresponding average deviation is  $\pm 1.2\%$ .

The stage additivity concept turns out to be a good basis for an approximate method for the calculation of countercurrent extractors with backmixing for the linear case of distribution. The method is straightforward for calculating  $N$  and only simple iterations are needed for solving  $\psi_N$  or  $t$ .

The proposed procedure for the determination of  $N$ , for a given  $\psi_N$ ,  $F$ ,  $s$ ,  $f$  and  $t$ , consists in calculating  $N_T$ ,  $N_M$  and  $N_D$  either graphically or analytically (Eqs. (21), (22) and (23) for  $F \neq 1$  and Eqs. (14), (15) and for  $F=1$ ) and evaluating the correction term by means of Eq. (20). The real number of stages is then calculated using the additivity equation (10).

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their thanks to Mrs. B. Jeremić for her assistance in routine calculations.

### S U M M A R Y

The concept of stage additivity, as a basis of a new approximate model for the calculation of the countercurrent extractors with backmixing, is presented. The mathematical form of the concept is defined as:

$$N = N_M + N_D - N_T + \Delta N.$$

Here,  $N$  is the total number of the stages,  $N_T$  is the total number of the theoretical stages,  $N_M$  is the number of stages when backmixing is absent,  $N_D$  is the number of stages when mass transfer rate is infinite and  $\Delta N$  is a correction for non-additive effects. The correction term  $\Delta N$  has been evaluated and a correlating function has been proposed.

A comparison of the proposed model based on the additivity concept with the exact solution, for a linear distribution within the range of variables which are of practical interest, shows a very good agreement.

## ИЗВОД

ПРОРАЧУНАВАЊЕ СУПРОТНОСТРУЈНИХ ЕКСТРАКТОРА  
СА ПОВРАТНИМ МЕШАЊЕМ  
I. КОНЦЕПТ АДИТИВНОСТИ СТУПЊЕВА

ОД

АЛЕКСАНДРА ТОЛИЋА, ВЛАДИМИРА РОДА и ВЛАСТИМИРА  
ЈЕВТОВИЋА

Приказан је концепт адитивности ступњева, као основа новог апроксимативног модела за прорачунавање супротнострујних екстрактора. Математички облик концепта је дефинисан изразом:

$$N = N_M + (N_D - N_T) + \Delta N.$$

Овде је:  $N$  — укупан број ступњева,  $N_T$  — укупан број теоријских ступњева,  $N_M$  — број ступњева када је одсутно повратно мешање,  $N_D$  — број ступњева када је брзина преноса масе бесконачна и  $\Delta N$  — корекција броја ступњева услед постојања неадитивних ефеката.

У раду је евалуиран корекциони израз,  $\Delta N$ , и дата његова корелациона функција.

Резултати поређења предложеног модела са егзактним решењем, за случај линеарне равнотежне расподеле показали сувеома добру сагласност у широкој области екстракционих параметара од практичног значаја.

Институт „Борис Кидрич“, Винча, Београд

Примљено 15. децембра 1972.

## NOTATION

$a$	interfacial area per unit volume
$C, C_1, C_2, C_3$	constants, Eqs. (20) and (27)
$C_0$	constant in equation $y = mx + C_0$
$f$	backmixing coefficient in phase (x)
$F = L/mG$	extraction factor
$G$	volume flow rate of phase (y)
$k_x$	overall mass transfer coefficient based on phase (x)
$L$	volume flow rate of phase (x)
$m$	slope of equilibrium line $y = mx + C_0$
$N$	total number of stages
$N_M$	number of stages when backmixing is absent
$N_D$	number of stages when mass transfer rate is infinite
$N_{Dx}$	number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing in phase (y) is absent
$N_{Dy}$	number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing in phase (x) is absent
$N_T$	number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing in both phases is absent
$s$	backmixing coefficient in phase (y)

$t = k_x a v / L$	number of transfer units in a stage
$v$	volume of a stage
$x$	concentration of solute in phase (x)
$y$	concentration of solute in phase (y)
$\Delta N$	correction term, defined by Eqs. (7) and (11)
$\Delta N_x$	correction term when backmixing is in phase (x)
$\Delta N_y$	correction term when backmixing is in phase (y)
$x^* = \frac{y + C_0}{m}$	concentration in equilibrium with y concentration
$\psi_N = \frac{x_{1n} - x_{out}}{x_{1n} - x^*_{1n}}$	overall separation factor

## SUBSCRIPTS

$in$	before entry to extractor
$out$	at exit from extractor

## SUPERSSCRIPTS

$+$	denotes inversion
$*$	denotes equilibrium value

## REFERENCES

- Hartland, S. and Mecklenburgh, J. C., *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 1209 (1966)
- Sleicher, C. A., *Am. Inst. Chem. Engrs. Journal*, **5**, 145 (1959)
- Miyauchi, T. and Vermeulen, T., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **2**, 304 (1963)
- Ibid.*, *Idem*, **2** 113 (1963)
- Mecklenburgh, J. C. and Hartland, S., *Inst. Chem. Engrs., Symp. Ser.*, No. 26, 115 (1967).
- Ibid.*, *Can. J. Chem. Eng.*, **47**, 453 (1969)
- Rod, V., *Brit. Chem. Eng.*, **9**, 300 (1964)
- Mc Swain, C. V. and Durbin, L. D., *Separation Science*, **1**, 677 (1966)
- Vrba, J. and Rod, V., Research Report No 23/71 of the *Inst. Chem. Process Fundamentals, Czech. Acad. of Sciences*, Prague, 1971.
- Prochazka, J. and Landau, J., *Chem. and Process Eng.*, **48**, 51 (1967)
- Sleicher, C. A. *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 529 (1960)
- Vermeulen, T., Moon, J. S., Hennico, A. and Miyauchi, T., *Chem. Eng. Progr.*, **62**, 95 (1966)
- Rod, V., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **34**, 387 (1969)
- Mecklenburgh, J. C. and Hartland, S., *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 1421 (1968)
- Ibid.*, *Idem*, **24**, 1063 (1969)
- Tolić, A. and Miyauchi, T., *J. Chem. Eng. Japan*, **6**, 241 (1973)
- Tolić, A., Rod, V. and Jevtović, V., *This Journal*, **38**, 581 (1973)

GHDB-240

UDK 542.61.001.2:66.061.3  
*Original Scientific Paper*

CALCULATION OF COUNTERCURRENT EXTRACTORS WITH  
BACKMIXING II. EXTENSION OF THE STAGE ADDITIVITY  
CONCEPT TO A GENERAL CASE OF DISTRIBUTION

by

ALEKSANDAR TOLIĆ\*, VLADIMIR ROD\*\* and VLASTIMIR JEVTIĆ

The general form of the stage additivity concept and its analytical expressions for a linear case of equilibrium distribution are presented in our previous paper (1).

In this paper an attempt is made to extend the stage additivity concept (1) to a general case of equilibrium distribution. The procedure consists in calculating the fictive number of stages ( $N_M$ ,  $N_T$  and  $N_D$ ) by successive solution of the corresponding material balance equations and equilibrium equation for each stage, and further in calculating the correction term by means of the expression previously derived for a linear case using a mean value for extraction factor.

THE GENERAL FORM OF THE STAGE ADDITIVITY CONCEPT

The general form of the stage additivity concept (1) is:

$$N = N_M + (N_D - N_T) + \Delta N \quad (1)$$

where,

$N$  is the total number of stages,

$N_M$  is the number of stages when backmixing is absent,

$N_T$  is the number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing is absent,

$N_D$  is the number of stages when mass transfer rate is infinite,

$\Delta N$  is the correction for non-additive effects.

---

\* Present address: Faculty of Technology, Novi Sad.

\*\* Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague

## CALCULATION OF FICTIVE NUMBER OF STAGES

Starting from a schematic representation of the back-flow model with variable back-flows (Fig. 1) and considering the  $n^{\text{th}}$  stage we obtain the following two material balance equations:

a) a balance equation around the  $n^{\text{th}}$  stage for feed phase (x)

$$(L + E_n) x_{n-1} - (L + E_n + E_{n+1}) x_n + E_{n+1} x_{n+1} = kav (x_n - x_n^*) \quad (2)$$

b) an overall balance equation around the first  $n$  stages:

$$L x_0 + E_{n+1} x_{n+1} - (L + E_{n+1}) x_n + G y_n - S_n y_n + (G + S_n) y_{n+1} = 0 \quad (3)$$

Equations (2) and (3) are valid for each stage including both end stages of the cascade with respect to the boundary conditions:

$$E_1 = E_{N+1} = S_0 = S_N = 0$$

Defining backmixing coefficients

$$f_n = E_n/L \quad (5)$$

$$s_n = R_n/G \quad (6)$$

and the mass transfer number

$$t = k a v/L \quad (7)$$

as well as

$$L/G = Q \quad (8)$$

we can rearrange Eqs. (2), (3) and (4) into (9), (10) and (11), respectively

$$(1 + f_n) x_{n-1} - (1 + f_n + f_{n+1}) x_n + f_n x_{n+1} - t (x_n - x_n^*) = 0 \quad (9)$$

$$x_0 + f_{n+1} x_{n+1} - (1 + f_{n+1}) x_n - (1/Q) y_1 - (s_n/Q) y_n + (1/Q) (1 + s_n) y_{n+1} = 0 \quad (10)$$

$$f_1 = f_{N+1} = s_0 = s_N = 0 \quad (11)$$

Equations (9) and (10) respecting boundary conditions (Eq. 11), together with the equilibrium equation

$$x_n^* = x_n (y_n) \quad (12)$$

completely define mass transfer in a stage.

Using the values of  $f$ ,  $s$  and  $t$ , defined for each of the three fictive numbers of stages in Eqs. (9), (10) and (12), we obtain basic systems of normal equations for the calculation of  $N_M$ ,  $N_T$  and  $N_D$ . The systems for the calculation of  $N_M$ ,  $N_T$  and  $N_D$  are given in Table 1, for variable backmixing coefficients. The method based on the stage additivity concept is confined to constant backmixing coefficients  $f_n = f$  and  $s_n = s$ .

The number of fictive stages ( $N_i$ , where  $i = T, M, D$ ) is calculated by successive solution of the corresponding set of normal equations given in Table 1, starting from stage 1 and finishing when condition  $x_N \geq x_{\text{out}}$  is reached. The total number of fictive stages is then calculated by the expression:

$$N_i = N - 1 + \frac{x_{N-1} - x_{\text{out}}}{x_{N-1} - x_N} \quad (13)$$

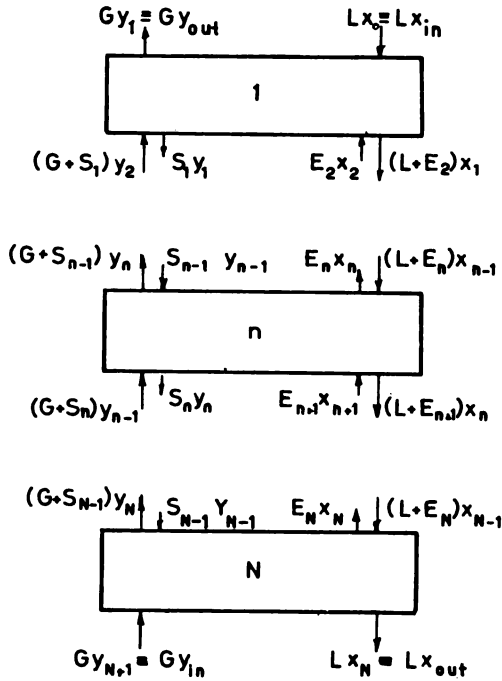


Fig. 1

Schematic presentation of the back-flow model with variable back-flows ( $E_2, E_n, E_{n+1}, E_N$  and  $S_1, S_{n-1}, S_n, S_{N-1}$ , denote backflows from corresponding stages in  $x$  and  $y$  phase).

TABLE 1.  
Systems of equations for the calculation of  $N_T, N_M$  and  $N_D$

$N_i$	Conditions and corresponding systems of equations
$N_T$	For conditions: $1/t=0; f_n=s_n=0$ for all $n=1, 2, 3 \dots N$ System T: $x_n = x^*, \tag{1}$ $x_0 - x_n - (1/Q) y_1 - (1/Q) y_{n+1} = 0, \tag{2}$ $x^* = x^*(y_n) \tag{3}$
$N_M$	For condition: $f_n=s_n=0$ for all $n=1, 2, 3 \dots N$ System M: $x_{n-1} - x_n - t(x_n - x_n^*) = 0, \tag{4}$ $x_0 - x_n - (1/Q) y_1 + (1/Q) y_{n+1} = 0, \tag{5}$ $x_n^* = x^*(y_n) \tag{6}$
$N_D$	For condition: $1/t=0$ System D: $x_n = x^*, \tag{7}$ $x_0 + f_{n+1} x_{n+1} - (1 + f_{n+1}) x_n - (1/Q) y_1 - (s_n/Q) y_n + (1/Q) (1 + s_n) y_{n+1} = 0, \tag{8}$ $x^* = x^*(y_n). \tag{9}$



## CALCULATION OF THE CORRECTION TERM

The calculation of the correction term ( $\Delta N$ ) for a general case of equilibrium distribution in the additivity equation is based on the idea to apply the relation derived for a linear case of equilibrium distribution (1):

$$\Delta N = \Delta N_x + \Delta N_y \quad (14)$$

$$\Delta N_x = \frac{1 - (0.79 + 0.14F)(N_T - 1) \ln F}{1 + t(1 + F)} f \quad (15)$$

$$\Delta N_y = \frac{1 + (0.79 + 0.14/F)(N_T - 1) \ln F}{1 + t(s + F)} s \quad (16)$$

in which for the extraction factor ( $F$ ) some mean value has to be introduced. That means that the problem is to find a proper mean value of extraction factor for a general case of equilibrium distribution.

Eliminating  $\psi_N$  from the analytical expressions for  $N_M$  and  $N_T$ , derived for a linear case (1), we obtain the following equation

$$\ln F = \frac{N_M}{N_T} \cdot \ln \frac{1 + Ft}{1 + t} \quad (17)$$

in which  $F$  is an implicit function of  $N_M/N_T$  and  $t$ .

As the calculation of  $N_M$  and  $N_T$  for a general case of equilibrium distribution does not depend on the so defined mean value of extraction factor, the calculation of  $F$  by Eq. (17) requires only a simple iteration procedure.

## TESTING OF THE STAGE ADDITIVITY CONCEPT

In order to test the applicability of the stage additivity concept for a general case of equilibrium distribution, the total number of stages was calculated by the stage additivity concept applying the developed procedure for the calculation of  $N_M$ ,  $N_T$ ,  $N_D$  and  $\Delta N$ , and compared with the exact value of the total number of stages.

Selecting characteristic combinations of the parameters:  $N$ ,  $f$ ,  $s$ ,  $t$ , and  $Q$ , inlet concentrations and two types of equilibrium lines:  $x_n^* = y_n^2$  and  $x_n^* = x_n^{1/2}$ , the end concentrations were calculated by the Vrba and Rod method (2) on a CDC 3600 digital computer (3). The results of calculations together with the selected combinations of parameters, for which  $N_T \geq 1.5$  and  $\psi_N \leq 0.990$ , are given in Table 2.

Starting from the data given in Table 2, the number of stages was calculated by the proposed procedure and compared with the exact  $N$ . The calculation was done on a digital computer CDC 3600, and the results are given in Table 3. These results show that the average square deviation of the number of stages calculated by the additivity concept from the exact values of  $N$  is  $\pm 2.3\%$ , while the corresponding extreme deviations are  $5.5\%$  and  $-4.4\%$ .

TABLE 2.

Results of calculation of the end concentrations by Vrba and Rod's method (2). (The following extraction parameters are constants in all the selected combinations of parameters:

$$Q=1.00, x_o=x_{in}=1.00 \text{ and } y_{N+1}=y_{in}=0.0).$$

No.	N	f	s	t	$y_1=y_{out}$	$x_N=x_{out}$
Equilibrium curve $x_n^* = y_n^*$						
1	4.00	1.00	0.00	1.00	0.73695	0.26305
2	4.00	0.00	1.00	1.00	0.74409	0.25591
3	16.00	1.00	0.00	10.00	0.98972	0.01028
4	16.00	0.00	1.00	10.00	0.99177	0.00828
5	16.00	1.00	1.00	10.00	0.97271	0.02729
6	16.00	5.00	0.00	1.00	0.87437	0.12563
7	16.00	0.00	5.00	1.00	0.89166	0.10834
8	16.00	5.00	5.00	1.00	0.80431	0.19569
9	32.00	1.00	0.00	0.10	0.85242	0.14578
10	32.00	0.00	1.00	0.10	0.85596	0.14404
11	32.00	1.00	1.00	0.10	0.84012	0.15988
12	32.00	0.00	5.00	1.00	0.96906	0.03094
Equilibrium curve $x_n^* = y_n^{1/2}$						
13	4.00	1.00	0.00	10.00	0.54558	0.45442
14	16.00	0.00	1.00	10.00	0.69173	0.30827
15	16.00	5.00	0.00	1.00	0.57810	0.42190
16	16.00	0.00	5.00	1.00	0.57069	0.42931
17	16.00	5.00	5.00	1.00	0.50930	0.49070
18	32.00	5.00	0.00	0.10	0.52390	0.47601

Note: Here  $\psi_N=y_1$ .

DISCUSSION

The stage additivity concept in comparison to the other approximative models for the calculation of countercurrent extractors (4, 5, 6) can be extrapolated simply to a general case of equilibrium distribution, since a very simple procedure could be devised for the calculation of the fictive number of stages ( $N_T$ ,  $N_M$  and  $N_D$ ) and the correction term. The calculation of  $N_T$ ,  $N_M$  and  $N_D$  is exact and does not require any simplification, since real equilibrium relationship is used in the procedure.

The calculation of the correction term for the general case of equilibrium distribution which is based on Eq. (14) and in which the mean value of the extraction factor is used, is simple and of course approximate. We suggested that Eq. (17) should serve for expressing the average value of the extraction factor for the general case of equilibrium distribution. As it is derived from the exact analytical expressions, so calculated F reduces to the exact value in the linear case. As the influence of the extraction factor on the correction term is relatively weak, the error due to this simplification cannot be too large.

TABLE 3.

Results of comparison of the number of stages calculated by the additivity equation with the exact number of stages for the extraction parameters given in Table 2 ( $N$  is the exact number of stages;  $N_A = N_M + N_D - N_T$ ;  $(\Delta N)^* = N - N_A$ ;  $\Delta N$  correction term;  $\Delta$  deviation of the exact number of stages and of the number of stages calculated by applying the additivity concept).

No.	N	N <sub>T</sub>	N <sub>M</sub>	N <sub>D</sub>	N <sub>A</sub>	F	(ΔN)*	ΔN	in %		
									(ΔN)/N	ΔN/N	
Equilibrium line $x^* = y_1^2$											
1	4.00	1.60	3.18	2.11	3.69	1.16	0.31	0.29	7.7	7.2	0.5
2	4.00	1.64	3.28	2.08	3.72	1.00	0.28	0.33	7.0	8.2	-1.2
3	16.00	7.86	8.75	15.30	16.19	0.79	-0.19	0.13	-1.2	0.8	-2.0
4	16.00	8.20	9.00	14.42	15.22	1.49	0.78	0.14	4.9	0.9	4.0
5	16.00	5.90	6.64	15.37	16.11	0.65	-0.11	0.10	-0.7	0.6	-1.3
6	16.00	2.86	5.82	12.59	15.55	0.94	0.45	0.82	2.8	5.1	-2.3
7	16.00	3.18	6.42	12.04	15.28	1.96	0.72	1.42	4.5	8.9	-4.4
8	16.00	2.04	4.17	11.78	13.91	0.92	2.09	1.48	13.1	9.3	3.8
9	32.00	2.63	8.26	25.45	31.08	0.95	0.92	0.90	2.9	2.8	0.1
10	32.00	2.66	30.06	3.89	31.29	0.95	0.71	0.77	2.2	2.4	-0.2
11	32.00	2.49	27.88	4.99	30.38	0.97	1.62	1.67	5.1	5.2	-0.1
12	32.00	5.75	11.64	25.45	31.34	0.96	0.66	0.59	2.1	1.9	0.2
13	4.00	2.31	2.57	3.67	3.93	0.77	0.07	0.07	1.7	1.7	0.0
14	16.00	7.80	8.58	15.13	15.91	1.00	0.09	0.05	0.6	0.3	0.3
15	16.00	2.88	5.86	11.94	14.92	0.93	1.08	0.85	6.7	5.3	1.4
16	16.00	2.73	5.56	12.57	15.40	0.93	0.60	0.64	3.7	4.0	-0.3
17	16.00	1.92	3.91	11.66	13.65	0.94	2.35	1.47	14.7	9.2	5.5
18	32.00	2.06	23.11	7.24	28.29	0.96	3.71	3.29	11.5	10.3	1.2

The applicability of the stage additivity concept for the general case of equilibrium distribution was tested for the characteristic combination of the extraction parameters and two selected equilibrium lines:  $x_n^* = y_n^2$  and  $x_n^* = y_n^{1/2}$ , respecting the same restrictions for  $N_T$  and  $\psi_N$  as for a linear case of equilibrium distribution (1). The combinations of extraction parameters were so selected as to cover typical cases of practical interest in which, first of all, backmixing, either in one of the phases, or in both phases, is pronounced (Tables 2 and 3). The ratio of backmixing coefficients has a special effect on mass transfer and therefore all the four combinations of backmixing coefficients for which Mecklenburgh and Hartland (7) derived different approximative models are included in the selected combinations of extraction parameters.

An analysis of the results given in Table 3 shows that the extreme relative deviation of the number of stages calculated by the stage additivity concept from the exact number of stages is within  $\pm 5.5\%$ , while the relative r. m. s. deviation is  $\pm 2.3\%$ . These results show that the proposed stage additivity concept is in good agreement with the exact solution for a non-linear case. In spite of the fact that rather limited number of the combinations have been considered, the involved combinations, characteristics and range of variables and the obtained results allow us to assume full applicability of the stage additivity concept for the general case within the range of variables which is of practical interest. The obtained results are apparently better than those obtained from the linear case which is probably due to the fact that the range of the average extraction factor is smaller and closer to one.

#### CONCLUSION

The generalization of the stage additivity concept to non-linear cases of equilibrium distribution, for constant values of  $f$ ,  $s$  and  $t$ , has been simply made by applying derived procedures for calculation of the fictive number of stages ( $N_M$ ,  $N_T$  and  $N_D$ ) and correction factor ( $\Delta N$ ). The procedure for the calculation of the fictive number of stages is of general validity and based on successive solution of the corresponding material balance equations (Eqs. 9 and 10) and equilibrium equation (Eq. 12), for each stage. The procedure for the calculation of correction factor has been extended to the general case by applying an average value of extraction factor for which expression (17) has been derived.

Testing of the applicability of the stage additivity method for a non-linear case of equilibrium distribution, within the selected combinations of extraction parameters of practical interest, shows good results which are comparable to those obtained for the linear case. The stage additivity model proved to be a simple, useful and for practical purposes sufficiently accurate approximative model for the calculation of countercurrent extractors with backmixing for the general equilibrium distribution.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their thanks to Mr. D. Petković for programming computation by the stage additivity method and to Mrs. B. Jeremić for her assistance in routine calculations.

## S U M M A R Y

An extension of the stage additivity concept to a general case of equilibrium distribution is presented. For that purpose an approach to the calculation of the number of fictive stages ( $N_M$ ,  $N_T$  and  $N_D$ ) and a correction term, ( $\Delta N$ ), is given.

A test of the stage additivity concept for a general case of equilibrium distributions, for selected characteristic combinations of extraction parameters, gives good results. This confirms that the stage additivity concept may serve as a useful and attractive basis for the calculation of counter-current extractors.

Boris Kidrič Institute, Belgrade

Received January 5, 1973.

## ИЗВОД

ПРОРАЧУН СУПРОТНОСТРУЈНИХ ЕКСТРАКТОРА  
СА ПОВРАТНИМ МЕШАЊЕМ  
II. ПРОШИРЕЊЕ КОНЦЕПТА АДИТИВНОСТИ СТУПЊЕВА  
НА ОПШТИ СЛУЧАЈ РАВНОТЕЖЕ

од

АЛЕКСАНДРА ТОЛИЋА, ВЛАДИМИРА РОДА и  
ВЛАСТИМИРА ЈЕВТОВИЋА

У раду је приказано проширење концепта адитивности ступњева на општи случај равнотежне расподеле. У том циљу дат је поступак за прорачун фиктивних ступњева ( $N_M$ ,  $N_T$  и  $N_D$ ) и корекционог израза ( $\Delta N$ ).

Испитивања ваљаности концепта адитивности ступњева за општи случај равнотежне расподеле, за селектоване карактеристичне комбинације екстракционих параметара, дала су добре резултате. Овим је концепт адитивности ступњева добио своју потврду и препоруку да послужи као корисна и атрактивна основа за прорачун супротнострујних екстрактора.

Институт „Борис Кидрич“, Винча, Београд

Примљено 5. јануара 1973

## REFERENCES

1. Tolić, A., Rod, V. and Jevtović, V. *This Journal*, **38**, 581 (1973).
2. Vrba, J. and Rod, V., *Research Report No. 23/71 of the Inst. of Chem. Process Fundamentals, Czech. Acad. of Sciences, Prague*, 1971.
3. Tolić, A., Doctoral Thesis, University of Belgrade, Beograd, Yugoslavia, 1971.
4. Vermeulen, T., Moon, J. S., Hennico, A. and Miyauchi, T., *Chem. Eng. Progr.*, **62**, 95 (1966).
5. Sleicher, C. A., *Am. Inst. Chem. Engrs. Journal*, **6**, 529 (1960).
6. Mecklenburgh, J. C. and Hartland, S., *Inst. Chem. Engrs. (London), Symp. Ser.*, No. 26, 121 (1967).
7. *Idem, ibid.*, No. 26, 130 (1967).

## NOTATION

$a$	Interfacial area per unit volume
$E_n$	back-flow in (x) phase from stage n
$f$	backmixing coefficient in phase (x)
$F$	extraction factor $F=L/mG$ , for a linear case of equilibrium distribution
$G$	volume flow rate of phase of concentration y
$k$	overall mass transfer coefficient based on phase (x)
$L$	volume flow rate of phase of concentration x
$m$	slope of equilibrium line
$n$	stage number counted from (x) phase inlet
$N$	total number of stages
	end stage number counted from (x) phase inlet
$N_M$	number of stages when backmixing is absent

$N_D$	number of stages when mass transfer rate is infinite
$N_T$	number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing in both phases is absent
$Q = \frac{L}{G}$	flow ratio
$s$	backmixing coefficient in phase (y)
$S$	back-flow in (y) phase
$t = k a v/L$	true number of transfer unit in a stage
$v$	volume of a stage
$x$	concentration of solute in phase (x)
$x_o$	inlet concentration of (x) phase
$x^*$	x concentration in equilibrium with y
$y$	concentration of solute in phase (y)
$\Delta N$	correction term
$\psi_N = \frac{x_{In} - x_{out}}{x_{in} - x_{in}^*}$	overall separation factor

## SUBSCRIPTS

iu	before entry to extractor
out	at exit from extractor
1, n-1, n, n+1	refers to corresponding stage of extractor
	Superscripts
*	denotes equilibrium value

CALCULATION OF COUNTERCURRENT EXTRACTORS WITH  
BACKMIXING III. APPLICATION OF THE STAGE ADDITIVITY  
CONCEPT FOR CALCULATION OF EXTRACTORS

ALEKSANDAR TOLIĆ\*, VLADIMIR ROD\*\*, SLOBODAN KONČAR-  
-ĐURĐEVIĆ\*\*\* and DRAGAN PETKOVIĆ\*\*\*\*

In our previous papers (1, 2) the stage additivity concept has been proved within wide range of extraction parameters for a linear and non-linear case of equilibrium distribution, and the concept has been recommended as a simple and useful basis for the calculation of countercurrent extractors with backmixing for a general case of equilibrium distribution. In addition the procedures for numerical calculation of the fictive number of stages and correction term (1, 2), as well as the graphical procedure for calculation of number of equilibrium stages (3), have been developed, which enables to make the calculation of extractors simple.

In this paper the suggested method for approximate calculation of countercurrent extractors with backmixing is applied for the calculation of total number of stages ( $N$ ) and for the evaluation of the number of mass transfer units ( $t$ ).

NUMERICAL PROCEDURE

The numerical procedure for the calculation of countercurrent extractors could be applied simply by the hand calculation if equilibrium distribution is given by a linear or a simply function for evaluation, but the calculation is too slow if the number of stages is too high. In the case when equilibrium distribution is given or could be presented by some complex function (for example, by a high order polynomial equation), the numerical method requires the use of a digital computer, due to application of an iterative procedure for the solution of the corresponding equations for the calculation of  $N_T$ ,  $N_M$ ,  $N_D$  and  $F$ , which is a time consuming operation especially, when the number of stages is large and high accuracy of the

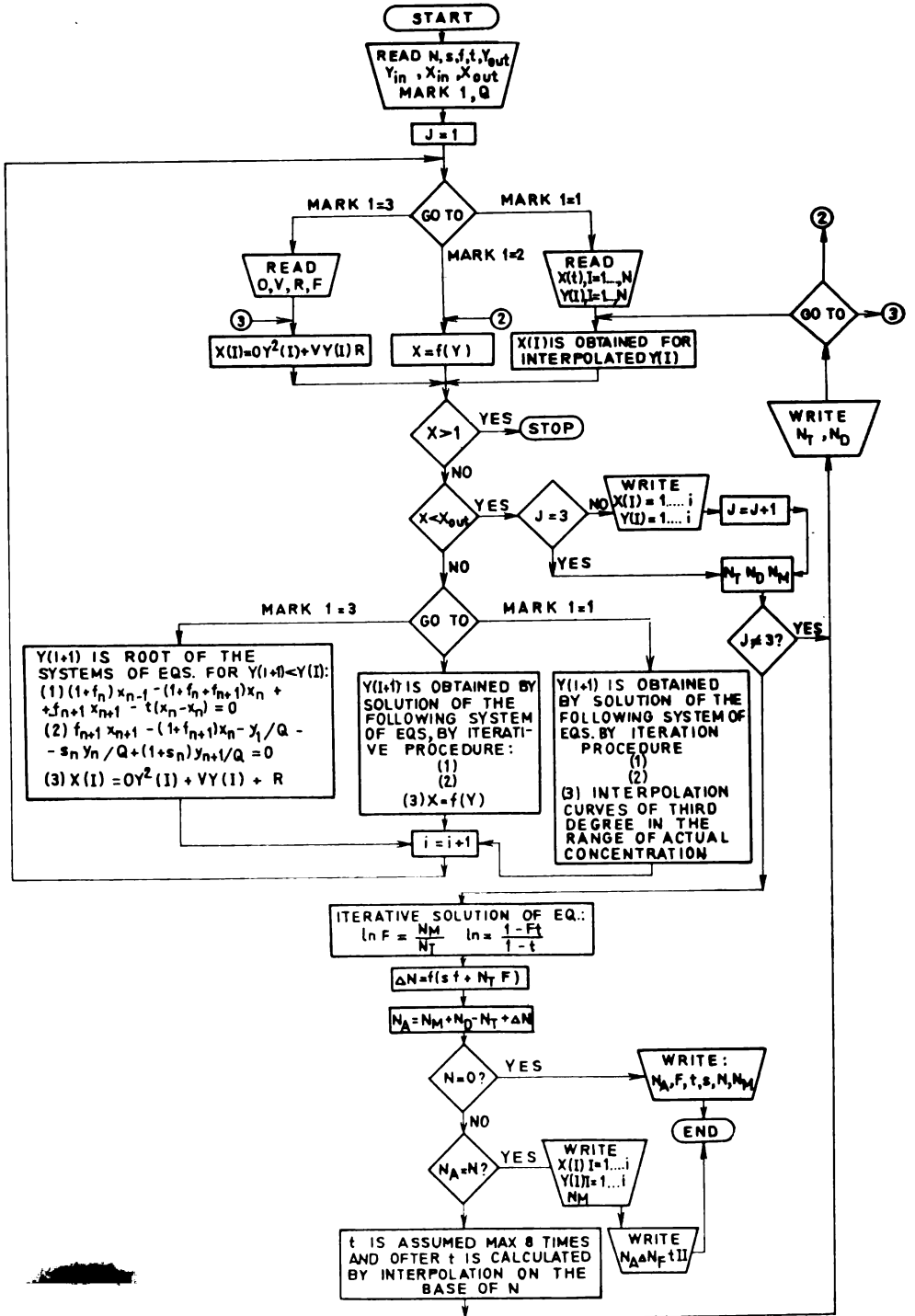
\* Present address: Faculty of Technology, Novi Sad

\*\* The Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague

\*\*\* Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

\*\*\*\* Mining Institute, Zemun — Belgrade





Block diagram of the computer program for the calculation of N and t.

calculation is wanted. Taking into consideration these facts we developed a Fortran program for a digital computer CDC 3600. Block diagram of the computer program is given on Fig. 1.

The computer program is so developed to enable either the calculation of the total number of stages (N) in the extractors, or the evaluation of the number of mass transfer unit (t) in the stage, from the experimental data, for any case of equilibrium distribution. The program contains three parts with respect whether equilibrium distribution is given as: 1) a polynomial equation of second degree, 2) an analytical equation of any degree and 3) a table. The case of the second degree polynomial equation is separately treated in order to avoid the iterative procedure for the solution of the correspondent equations for the calculation of the fictive number of stages. In addition, second degree polynomial equation could be simply reduced to a linear equation by introducing zero value for coefficient at the square term so on that way the linear equilibrium distribution is included in this case.

The proposed numerical method is directly applied for the calculation of the total number of stages or height of the extractors. The application of the method for the evaluation of extraction parameters requests the use of a simple inverse interpolation procedure. The last procedure has been used in the developed computer program for the evaluation of the number of mass transfer unit in the stage.

The application of the proposed numerical method for the calculation of extractors, analogous to the majority of corresponding methods, requires knowledge of the number of mass transfer unit (t), backmixing coefficients (f, s) flow ratio (Q), and inlet ( $x_0 = x_{in}$ ,  $y_{N+1} = y_{in}$ ) and outlet ( $x_N = x_{out}$ ,  $y_1 = y_{out}$ ) concentrations. The inlet and outlet concentrations as well as the flow ratio are given as design data, while the other parameters (f, s, t), unless they are known, have to be determined by experiments or by calculation. Experimental procedures and correlating expressions for a determination of backmixing coefficients in different types of extractors, are given elsewhere (4-9). However, the determination of number of mass transfer unit (t) from the expression

$$t = \frac{k a v}{L} \quad (1)$$

requires knowledge of a mass transfer coefficient (k), interface area per unit volume (a), stage volume (v) and volume flow rate (L). Since, reliable correlations for the determination of k and a are not available, the direct evaluation of t from experimental data obtained on the extractors, seems to be a more correct approach. Due to this reason the computer program for the calculation of t based on the knowledge of N, s, f, and balance data, has been developed in this paper.

The application of the proposed method for the calculation of the total number of stages is straightforward, provided that the parameters f, s, t, Q,  $x_{in}$ ,  $y_{in}$ ,  $x_{out}$ ,  $y_{out}$  and  $x_n^* = x_n^*(y_n)$ , are known. Height of extractor ( $H_c$ ), if it is required could be calculated on the basis of calculated N by use of the expression

$$H_c = h_m \cdot N \quad (2)$$

where  $h_m$  is the known (or defined with respect to f, s and t) height of a stage.

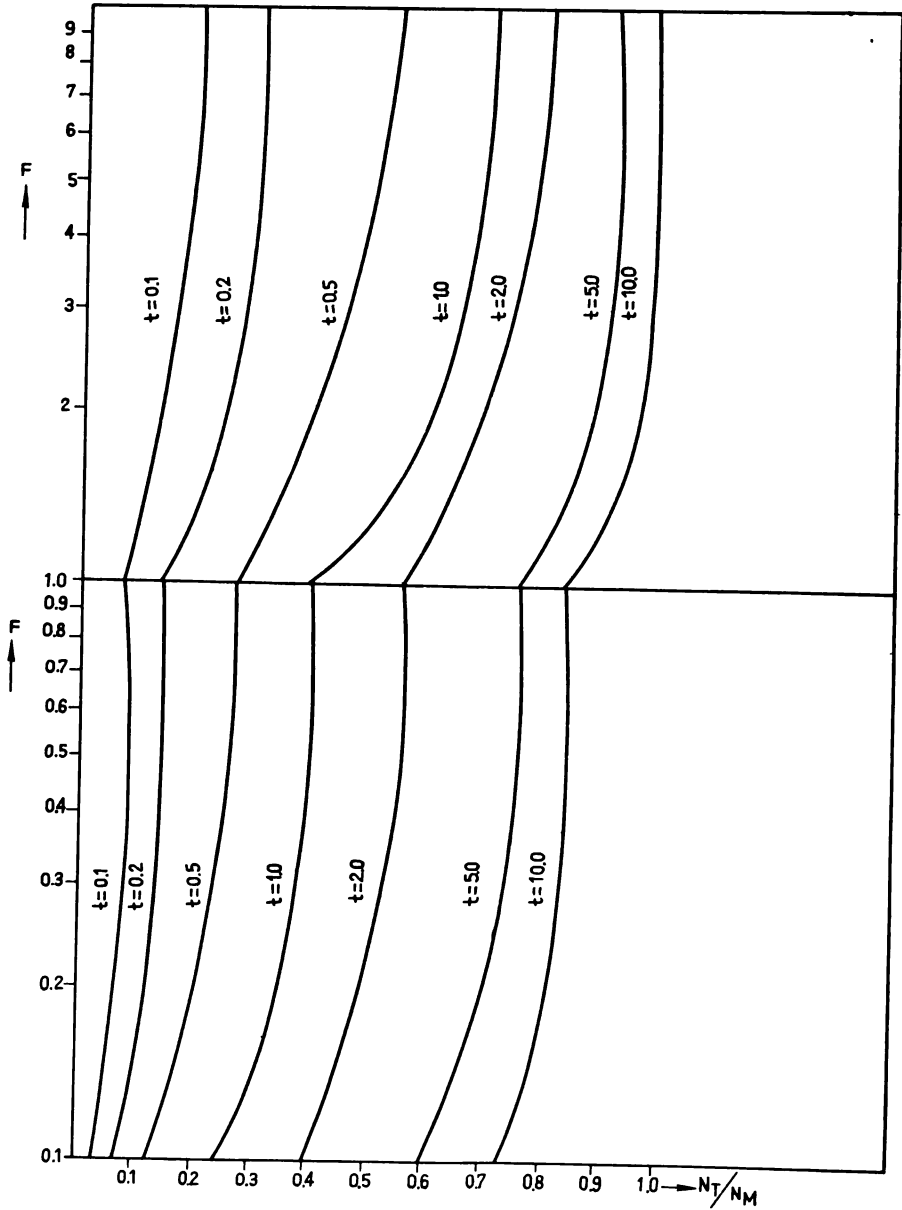


Fig. 2 Diagram for determination of  $F$  for the non-linear case

TABLE I

Results of application of proposed numerical and graphical procedures on calculation of total number of stages for the selected examples (2). (The following extraction parameters are mutual for all examples:  $Q=1.00$ ;  $x_0=x_{in}=1.00$ ;  $y_{N+1}=y_{in}=0.00$  and  $x_N=x_{out}=1-y_1$ . Here are  $N$ -exact number of total stages;  $F$ -average extraction coefficient;  $N_G$ -calculated total number of stages by numerical ( $N_{CN}$ ) and by graphical ( $N_{CG}$ ) procedures;  $\Delta=N-N_G$ ;  $\Delta_1=N_{CG}-N_{CN}$ ).

No.	Procedure	$N_T$	$N_M$	$N_D$	$F$	$\Delta N$	$N_G$	$N$	$\Delta$	$\Delta_1$	in %	
											$\Delta/N$	$\Delta_1/N$
1	Numerical	1.60	3.18	2.11	1.16	0.29	3.98	4.00	0.02	-	0.5	
	Graphical	1.60	3.00	2.13	1.3	0.26	3.79	4.00	0.21	0.19	5.2	4.7
2	Numerical	1.64	3.28	2.08	1.00	0.33	4.05	4.00	-0.05	-	-1.2	
	Graphical	1.65	3.20	2.07	1.1	0.34	3.96	4.00	0.04	0.09	1.0	2.2
3	Numerical	7.86	8.75	15.30	0.79	0.13	16.32	16.00	-0.32	-	-2.0	
	Graphical	7.90	8.60	15.00	1.3	-0.03	15.67	16.00	0.33	0.65	2.1	4.1
4	Numerical	5.90	6.64	15.37	0.65	0.10	16.21	16.00	-0.21	-	-1.3	
	Graphical	5.70	6.20	15.00	1.4	0.07	15.57	16.00	0.43	0.63	2.7	4.0
5	Numerical	2.04	4.17	11.78	0.92	1.48	15.39	16.00	0.61	-	3.8	
	Graphical	2.00	4.00	11.80	1.00	1.43	15.23	16.00	0.77	0.16	4.8	1.0
6	Numerical	2.31	2.57	3.67	0.77	0.07	4.00	4.00	0.00	-	0.0	
	Graphical	2.30	2.60	3.57	0.65	0.08	3.95	4.00	0.05	0.05	1.2	1.2



TABLE 2.

Results of application of the proposed numerical method on calculation of number of mass transfer unit, for some selected examples. (The following extraction parameters are mutual for all examples:  $Q=1.00$ ;  $x_0=x_{in}=1.00$ ;  $y_{N+1}=y_{in}=0.00$ ;  $x_N=x_{out}=1-y_1$ . Here are:  $N$ -exact number of total stages,  $t$  and  $t^*$ -number of mass transfer unit exact and calculated by numerical method, and  $\Delta=t-t^*$ ).

No.	f	s	$y_1=y_{out}$	N	$t^*$	t	$\Delta$	$\Delta/t$ in %
$x^*=y^s$								
1	1.00	0.00	0.679	16.00	0.099	0.100	0.001	1.0
2	0.00	1.00	0.686	16.00	0.102	0.100	-0.002	-2.00
3	1.00	1.00	0.666	16.00	0.101	0.100	-0.001	-1.0
4	0.00	1.00	0.744	4.00	1.029	1.000	-0.029	-2.9
5	1.00	1.00	0.698	4.00	0.955	1.000	0.045	4.5
6	0.00	5.00	0.669	4.00	1.000	1.000	0.000	0.0
7	5.00	5.00	0.606	4.00	0.829	1.000	0.171	17.1
8	5.00	5.00	0.804	16.00	0.828	1.000	0.172	17.2
$x^*=y^{1/2}$								
9	5.00	5.00	0.362	16.00	0.099	0.100	0.001	1.0
10	0.00	5.00	0.408	4.00	0.902	1.00	0.098	9.8
11	5.00	5.00	0.368	4.00	0.718	1.000	0.282	28.2
12	0.00	1.00	0.692	16.00	9.618	10.000	0.382	3.8

Table 1 shows the application of the procedure and gives the results of the computer calculation of  $N$  for selected examples from our previous paper (2). The accuracy of the method for the calculation of  $N$  has been discussed in the previous parts (1, 2).

The results given in Table 2, illustrate the application of the stage additivity method for evaluation of  $t$  from extraction data. As it is evident from Table 2, the calculated values of mass transfer unit in some cases differ more than 10% from exact values, what causes corresponding deviation in  $N$  but the deviations are within the accuracy of the stage additivity method. Therefore the procedure can be considered as sufficiently accurate for practical use, if the calculated  $t$  is used as a parameter for design calculation of the extractor by means of the same method.

### GRAPHICAL PROCEDURE

The graphical procedure consists in graphical calculation of  $N_T$  and  $N_M$  by known methods (10, 11) and in graphical calculation of  $N_D$  by the previously described method (3), while  $\Delta N$  is calculated from the previously derived equation (1, 2). In order to facilitate the determination of the average value of extraction factor ( $F$ ) in equation for  $\Delta N$  in non-linear cases, graphical plots for calculation of  $F$  are presented in Figure 2.

Illustration of the application of the graphical procedure for calculating  $N$  is given in Figures 3, 4 and 5 and Table 3.

Results of the application of the graphical procedure for calculating  $N$ , for some selected examples (2), are given in Table 1. In the same table deviations of  $N$  calculated by graphical procedure from numerical one ( $\Delta 1/N$ ) are presented. These results show a good agreement between both procedures (the deviations do not exceed 5%).

TABLE 3.

*Example of application of the graphical procedure for calculation of total number of stages*

Extraction data						
$x_{in}=1.00$ $Q=1.00$	$y_{in}=0.00$ $f=s=1.00$	$x_{out}=0.027$ $t=10.0$ and	$y_{out}=0.973$ $x_n^*=y_n$			
Results						
$N_T$	$N_M$	$N_D$	$F$	$\Delta N$	$N_{cal}$	$N$
5.70	6.20	15.00	1.4	0.04	15.54	16.00

The graphical procedure is very simple and rapid and can be applied without difficulties to any form of equilibrium line. The procedure can be extended to the cases of mutually soluble solvents and variable flows.

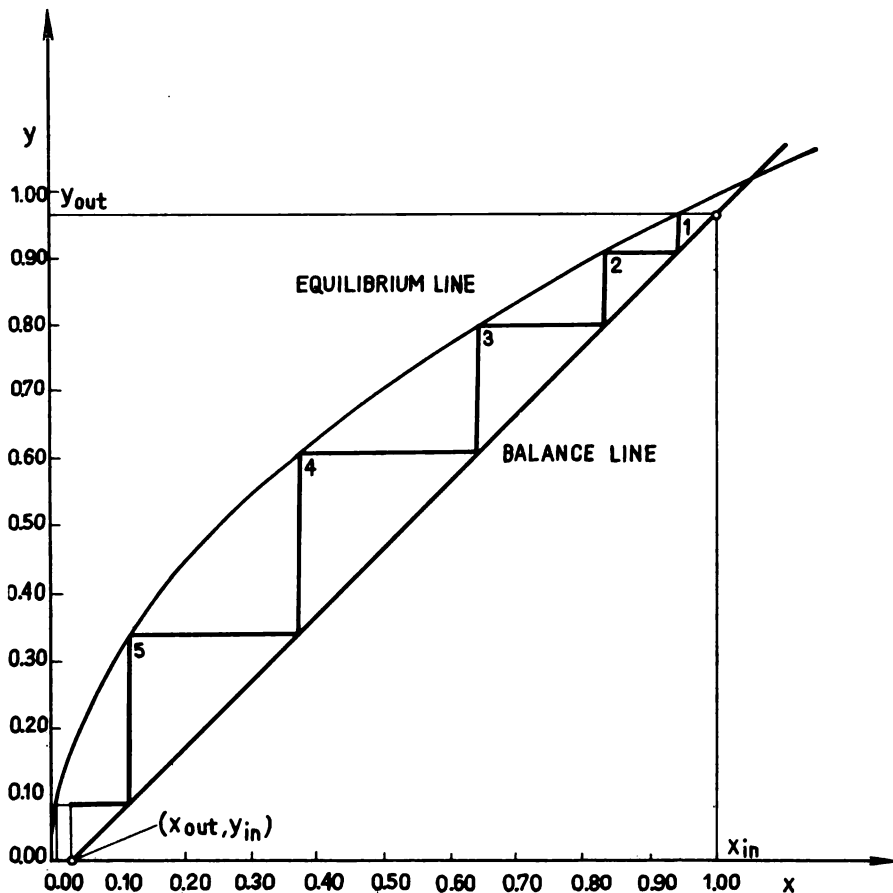


Fig. 3 Construction of  $N_T$  for selected example.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their thanks to Mrs. B. Jeremić for her assistance in a routine calculation.

SUMMARY

Application of the stage additivity concept for numerical calculation of number of stages ( $N$ ) in countercurrent extractors with backmixing and for the evaluation of the mass transfer number ( $t$ ) in a stage is presented. A computer program is developed and its application for calculation of  $N$  and  $t$  is given.

A graphical procedure for calculation of  $N$  is described and its application is discussed.

Boris Kidrič Institute, Belgrade

Received May 11, 1973



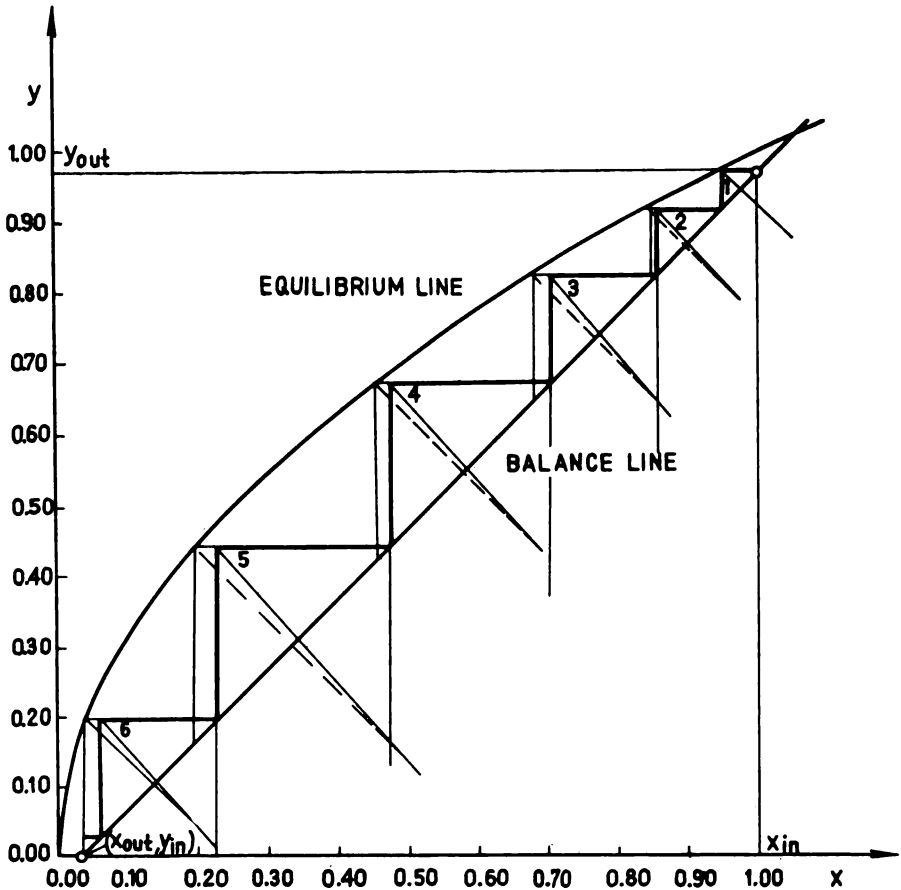


Fig. 4 Constuction of  $N_M$  for selected example.

### ИЗВОД

## ПРОРАЧУНАВАЊЕ СУПРОТНОСТРУЈНИХ ЕКСТРАКТОРА СА ПОВРАТНИМ МЕШАЊЕМ III. ПРИМЕНА КОНЦЕПТА АДТИВНОСТИ СТУПЊЕВА ЗА ПРОРАЧУНАВАЊЕ ЕКСТРАКТОРА

од

АЛЕКСАНДРА ТОЛИЋА, ВЛАДИМИРА РОДА, СЛОБОДАНА  
КОНČАРА-БУРЂЕВИЋА и ДРАГАНА ПЕТКОВИЋА

У раду је приказана примена концепта адитивности ступњева за прорачунавање броја ступњева ( $N$ ) у екстрактору са повратним мешањем, као и поступак за евалуацију броја јединица преноса масе ( $t$ ) у ступњу екстрактора. Развијен је програм за електронски цифарски рачунар за прорачун  $N$  и  $t$ .

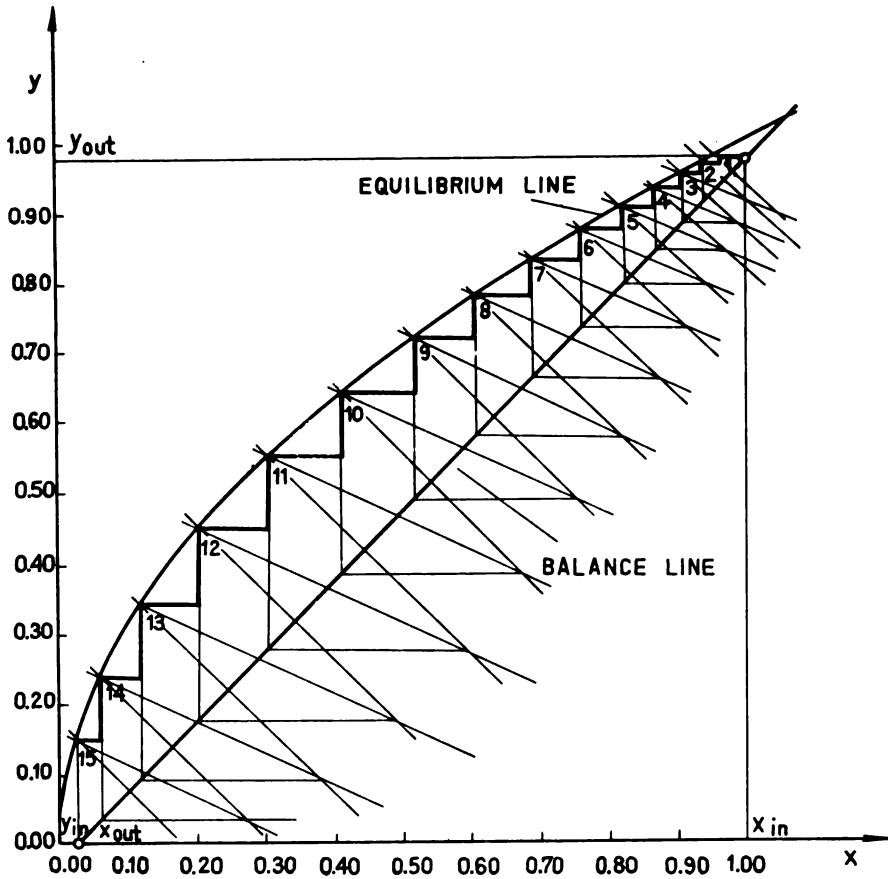


Fig. 5 Construction of  $N_D$  for selected example.

У раду је описан графички поступак за прорачунавање  $N$  и дискутована његова промена.

Институт „Борис Кидрич“, Винча, Београд

Примљено 11. маја 1973

NOTATION

- a interfacial area per unit volume
- f backmixing or back-flow coefficient in phase (x)
- F extraction factor  
 $F=L/mG$  for a linear case of equilibrium distribution
- G volume flow rate of phase of concentration y
- k overall mass transfer coefficient based on phase (x)
- L volume flow rate of phase of concentration x
- m slope of equilibrium line
- N total number of stages
- $N$  end stage counted from (x) phase inlet

$N_M$	number of stages when backmixing is absent
$N_D$	number of stages when mass transfer rate is infinite
$N_T$	number of stages when mass transfer rate is infinite and backmixing in both phases is absent
$Q = \frac{L}{G}$	flow ratio
$s$	backmixing coefficient in phase (y)
$t = k a v/L$	true number of transfer unit in a stage
$v$	volume of a stage
$x$	concentration of solute in phase (x)
$x_o$	inlet concentration of (x) phase
$x^*$	x concentration in equilibrium with $y^*$
$y$	concentration of solute in phase (y)
$\Delta N$	correction term.
$\psi_N = \frac{x_{in} - x_{out}}{x_{in} - x_{in}^*}$	overall separation factor
<i>Subscripts</i>	
in	before entry to extractor
out	at exit from extractor
$i = T, M, D$	
1, n-1, n, n+1,	refers to corresponding stage of extractor
<i>Superscripts</i>	
*	denotes equilibrium value

## REFERENCES

1. Tolić, A., Rod, V. and Jevtović, V., *This Journal*, **38**, 571 (1973)
2. *Idem.*, *ibid.*, **38**, 581 (1973)
3. Tolić, A. and Miyauchi, T., *J. Chem. Eng. Japan*, **6**, 241 (1973)
4. Vermeulen, T., Moon, J. S., Hennico, A. and Miyauchi, T., *Chem. Eng. Progr.*, **62**, 95 (1966)
5. Miyauchi, T. and Ohya, H., *Am. Inst. Chem. Engrs. Journal*, **11**, 395 (1965)
6. Miyauchi, T., Mitsutake, H. and Harase, I., *Ibid.*, **12**, 508 (1966)
7. Prochazka, J. and Landau J., *Chem. and Process Eng.*, **48**, 51 (1967)
8. Liddle, C. J. and Virdee, G. S., *Ibid.*, **52**, 57 (1971)
9. Chilton, T. H. and Colburn, A. P., *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 255 (1935)
10. McCabe, W. L. and Thiele, E. W., *Ibid.*, **17**, 605 (1925)
11. Murphree, E. V., *Ibid.*, **17**, 747 (1925)

## УПУТСТВА АУТОРИМА

### ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА БЕОГРАД

објављује оригиналне научне радове, белешке, претходна саопштења и рецензије књига

*Оригинални научни радови* садрже резултате оригиналних истраживања који нису објављени а треба да буду написани тако да се наведени експерименти могу репродуковати. Радови се шаљу на рецензију, а прихватање рада обавезује ауторе да исте резултате неће објавити на другом месту.

*Белешке* садрже резултате краћих, али довршених истраживања или приказују сопствена оригинална искуства из лабораторијске праксе (методике, апаратуре и слично). Обим белешке не треба да пређе 500 речи.

*Претходна саопштења* треба да садрже оригиналне научне информације чији карактер захтева брзо објављивање и не треба да буду дужа од 1000 речи.

**Сви радови морају садржати изврстан позитиван резултат и представљати научну новост.**

#### Опште напомене

Рад може бити писан на српскохрватском или неком од следећих страних језика: енглеском, француском, немачком или руском. *Ауторима се препоручује да подносе радове писане на страном језику*, с обзиром да се такви радови у целини објављују и у зборнику *Collectanea Chemica Jugoslavica*, док се радови на нашем језику приказују у овом зборнику само изводом на страном језику.

Рад који аутори поднесу редакцији треба да је написан у најкраћем могућем облику, а да при томе буде јасан. У уводном делу треба дати само најнужнији преглед ранијих истраживања и објаснити сврху рада. *Опширни приказ претходних радова на основу литературе* неће се прихватати. Нарочиту пажњу треба посветити прецизном и јасном изношењу експерименталних података. Познате методике и технике треба означити именом и литературним цитатом.

Сваки рад мора имати кратак извод на језику на којем је писан; ако је рад писан на нашем језику мора имати још и извод на једном од раније наведених страних језика, а ако је писан на страном језику мора имати још и извод на нашем језику. Извод треба да садржи сврху рада, значајне податке и закључке; не треба да садржи више од 150 речи.

Радови које је Редакција прихватила штампају се по реду пријема, уколико њихово објављивање не буде задржано исправкама. Аутори добијају бесплатно 40 посебних отисака свога рада.

*Радови који по техничкој опреми и начину излагања не одговарају стилу радова који се објављују у Гласнику, биће враћени аутору на прераду.* Стога се ауторима скреће пажња да се при писању радова придржавају следећег упутства:

#### Опрема рукописа

Рукопис мора бити достављен Редакцији у *два примерка*, писана машином са чистим словима, са двоструким проредом, на једној страни папира формата А<sub>4</sub> и са маргином од 3 cm са сваке стране. При куцању не треба користити косе црте као заграде. Оригинал рукописа треба да садржи све

слике, дијаграме и таблице, које треба приложити на посебним листовима на крају рукописа, а у тексту треба означити само њихово приближно место. Резултати се могу приказати или сликом или таблицом. Исти резултат не може се приказивати на оба начина. Не прихвата се репродуковање слика и таблица из других радова. Стране рукописа треба нумерисати. Нарочиту пажњу треба посветити номенклатури и терминологији, које треба да буду у складу са препорукама Интернационалне уније за чисту и примењену хемију. Скраћенице и симболе треба објаснити при првој употреби у тексту. Спектри (IR, UV, NMR), хроматограми и сл. неће се објављивати, уколико им је једина сврха допунско карактерисање једињења. У наслову рада треба да буду исписана имена и средње слово аутора, а наслов ако је икако могуће не треба да садржи симболе и формуле.

После српскохрватског текста ставља се **цун** назив институције у којој је рад урађен, на српскохрватском, а после страног текста на одговарајућем страном језику.

Извод на страном језику мора да има преведен наслов рада и пуна имена аутора, и на крају назив институције; исто важи и за извод на нашем језику, који стоји уз рад писан на страном језику.

Целокупан текст у *таблицама и легендама* уз слике треба сем на српскохрватском језику дати у потпуности и на оном страном језику на коме је дат извод. Таблице обавезно треба да имају наслов, а нумеришу се римским бројевима. Слике се нумеришу арапским бројевима. Приказивање истих резултата и таблицама и дијаграмима у начелу није дозвољено.

**Цртежи и слике.** Цртежи морају бити пажљиво израђени тушем и треба да буду око *два пута већи* од клишеа који треба да се изради. Фотографије треба избегавати, а уколико су неопходне, морају бити на задовољавајућем техничком нивоу за израду клишеа.

**Литературни цитати** треба да буду приложени посебно и нумерисани оним редом којим се појављују у тексту. Нумерисање у тексту треба вршити у истом реду са текстом арапским цифрама нормалне величине у округлим заградама. Скраћенице за часописе треба узимати према *Chemical Abstract*, 55, 1j-397j (1961). Нарочиту пажњу треба посветити интерпункцији. Радови се цитирају на следећи начин: Newton, M., Boer, F. and Lipscomb, W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 2353 (1966). Књиге се цитирају на следећи начин: Rutgers, A. J., *Physical Chemistry*, Interscience Publ., New York, 1954, стр. 76—81.

За радове писане на српскохрватском језику руску литературу треба наводити у изворном облику, а ако је текст писан на неком западном језику литературне наводе треба транскрибовати (ж-zh; x-kh; ц-ts; ч-ch; ш-sh; ц-shch; њ-u; ю-у; я-уа; э-е; њ-i).

Изводи радова, саображени условима *Chemical Abstract*-а штампају се на посебним картицама у прилогу Гласника. Стога се умољавају аутори да уз рад доставе и листу важнијих појмова који карактеришу допринос рада те заслужују да по њима рад буде сврстан у *Chemical Abstract Subject Index*-у, нпр.: Катализа, ензимске реакције, хемин, индол, хемоглобин, оксидација.

„Le Bulletin de la Société chimique — Beograd” est en même temps le journal scientifique pour la chimie théorique et appliquée de l’Université et de l’Institut de chimie, technologie et métallurgie, Beograd et de l’Université à Novi Sad

## SOMMAIRES — ИЗВОДИ

<i>Слободан В. Рибникар, Олиа С. Пузић и Биљана Н. Шукарова</i> : Нехармоничност молекула карбон-диоксида у растворима у ацетилену и карбон-диоксиду	518
<i>Тајјана Ђеранић и Ловорка Шарунац</i> : Особине кобалто-калијум-фероцијанида I, Синтеза и растворљивост у води	527
<i>Светиомир А. Хаџи Јорданов и Драгићин М. Дражић</i> : Кинетика и механизам електрохемијског таложења и растварања цинка у киселим сулфатним растворима	543
<i>Slobodan K. Končar-Durđević, Olga B. Vuković, Vladimir Lj. Vujčić and Ana J. Križanić</i> : Properties of Corroded Anodized Layers on Aluminium	552
<i>Miljan G. Pješić and Milenko V. Šušić</i> : Polarographic Behaviour of As (III) in Alkaline Solution in the Presence of Chloride and Bromide Ions	561
<i>Анелија В. Стефановић and Ксенија Р. Велашевић</i> : A Polarographic Study of Study of Comenamnic Acid	569
<i>Александар Толић, Владимир Рог и Властимир Јевтовић</i> : Прорачунавање супротнострујних екстрактора са повратним мешањем I. Концепт адитивности ступњева	579
<i>Александар Толић, Владимир Рог и Властимир Јевтовић</i> : Прорачунавање супротнострујних екстрактора са повратним мешањем II. Проширење концепта адитивности ступњева на општи случај равнотеже	589
<i>Александар Толић, Владимир Рог, Слободан Кончар-Ђурђевић и Драган Пејковић</i> : Прорачунавање супротнострујних екстрактора са повратним мешањем III. Примена концепта адитивности ступњева за прорачунавање екстрактора	600

## Conseil de Rédaction

Prof. dr ing. BOŽIC, prof. dr D. VITOROVIĆ, prof. dr V. VUKANOVIĆ, prof. dr ing. D. DELIĆ, prof. dr ing. D. DRAGOJEVIĆ, prof. dr A. LEKO prof. dr M. MIHAILOVIĆ, prof. dr V. MIČOVIĆ, prof. dr ing. S. RADOSAVLJEVIĆ, prof. ing. S. RASAJSKI, prof. dr Đ. STEFANOVIĆ, prof. dr M. STEFANOVIĆ, prof. dr D. SUNKO, prof. dr ing. CANIĆ

## Comité de Rédaction

Prof. dr V. VAJGAND, prof. dr ing. J. VELIČKOVIĆ, dr M. GASIĆ, prof. ing. dr A. DESPIĆ, prof. dr ing. Đ. DIMITRIJEVIĆ, dr ing. D. DRAŽIĆ, prof. dr ing. S. ĐORĐEVIĆ, dr D. JEREMIĆ, ing. D. JOVANOVIĆ, dr ing. S. JOVANOVIĆ, prof. dr ing. S. KONČAR-ĐURĐEVIĆ, dr L.J. LORENC dr S. MLADENOVIĆ, dr ing. M. MUŠKATIROVIĆ, prof. dr ing. P. PUTANOV, dr ing. REKALIĆ, prof. dr S. RIBNIKAR, prof. dr S. RISTIĆ, dr ing. M. ROGULIĆ, dr ing. I. STAMENKOVIĆ, dr A. STOJILJKOVIĆ, mr ing. M. TENC-POPOVIĆ, prof. dr M. ČELAP, prof. dr ing. V. ŠEĆANOVIĆ, prof. dr P. TRPINAC

---

## **ГЛАСНИК ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА — БЕОГРАД**

објављује оригиналне радове из свих области теоријске и примењене хемије.

Уредништво Гласника моли ауторе да своје рукописе шаљу на адресу:

**РАДМИЛА ЛУКИЋ**  
Технолошко-металушки факултет  
Карнегијева 4/IV, тел. 328-320  
Пошт. фак. 494

11001 Београд

---

Издавач: Српско хемијско друштво, Београд, Карнегијева 4  
Штампа: „Вирографика“ — Суботица, Трг Лазара Нешића 9